

309.026

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
KÖZLEMÉNYEI

1963

9. SZÁM

1963

BUDAPEST

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

9. SZÁM

Budapest

1963

A kiadásért felelős: Dr. Schay Géza akadémikus, intézeti igazgató

Szerkesztő: Dr. Radics Lajos

64.3519 - Fővárosi Nyomdaipari Vállalat, 16.telep - Budapest

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

1963

9. SZÁM

T A R T A L O M J E G Y Z É K

| | Oldal |
|--|-------|
| 1. Szőke Sándor és Faragó Teréz: Vibrációs frekvenciák összeg- szabálya és a pszeudoszimmetria az izotóp he- lyettesített molekulákban | 5 |
| 2. Neszmélyi András és Szőke Sándor: Néhány megjegyzés szimmetrikus molekulák vibrációjának tárgyalásá- hoz | 9 |
| 3. Szőke Sándor: Kétatomos molekulák erőállandóinak számítása fizikai-kémiai paraméterek alapján | 23 |
| 4. Pintér István és Messmer András: Azido-vegyületek szintézise és reaktivitása VII. Azido-vegyületek cikloaddi- cióinak mechanizmusáról | 35 |
| 5. Pethő Árpád: Fizikai állandóknak egy méréssorozatból való egy- értelmű meghatározásáról | 51 |

...oooOOOooo...

VIBRÁCIÓS FREKVENCIÁK ÖSSZEGSZABÁLYA ÉS A PSZEUDOSZIMMETRIA AZ IZOTOP HELYETTESÍTETT MOLEKULÁKBAN

Szőke Sándor és Faragó Teréz

Összefoglalás

A piridin molekula kinetikus energia függvénye a benzoléval csak nem teljesen megegyezik, potenciális energia függvénye pedig csak egy két tagban különbözik számottevő mértékben a megfelelő benzol függvénytől. Közismert, hogy a deuterált molekulák potenciál függvénye egyezik az alpmolekulával, a kinetikus energiafüggvénye pedig csak néhány tagban mutat eltérést.

Az elmondottak értelmében fenti molekulák, valódi szimmetriájukat meghaladó mértékben rendelkeznek azonos G illetve F mátrixelemekkel, így várható, hogy a különbség szabály ezekre a molekulákra is kiterjeszthető.

Szimmetriával rendelkező alap és izotóp helyettesített molekulák vibrációs frekvenciái között az erőállandókomponensek alapulvételével jellemző összefüggések állapíthatók meg. Az összefüggések olyan szimmetriaspeciesekre vonatkoznak, amelyekben egyes szimmetrikus G -mátrixelemek az izotóp helyettesítés (deuterálás) során értéküket megváltoztatják. A szekuláris determinánsokból az alábbi típusú közelítések vezethetők le.

$$SpA - SpA^D \approx SpB - SpB^D \quad (1)$$

A spurösszefüggésekben SpA és SpB az alpmolekula A és B specieseinek megfelelő értékek, míg az SpA^D és SpB^D a deuterált származékok megfelelő adatai. A sajátértékekre vonatkozólag adódik:

$$\sum \lambda_A - \sum \lambda_A^D \approx \sum \lambda_B - \sum \lambda_B^D \quad (2)$$

A zérus közelítés esetében a sajátértékek helyett a frekvenciák négyzetét is írhatjuk.

Végezzük el a bizonyítást konkrét esetre, a benzol E_{1u} és E_{2g} specieseire.

Az E_{lu} reprezentáció F és G matrixai:

$$F = \begin{vmatrix} F_g & F_{st} & F_{s\beta} \\ & F_t & F_{t\beta} \\ & & F_\beta \end{vmatrix}$$

$$G = \begin{vmatrix} G_s & G_{st} & G_{s\beta} \\ & G_t & G_{t\beta} \\ & & G_\beta \end{vmatrix}$$

$$G^D = \begin{vmatrix} G_s^D & G_{st} & G_{s\beta} \\ & G_t & G_{t\beta} \\ & & G_\beta^D \end{vmatrix}$$

$$\Delta^{(1)} = \sum Sp_{E_{lu}} - \sum Sp^D_{E_{lu}} = (G_s - G_s^D) F_s + (G_\beta - G_\beta^D) F_\beta \quad (3)$$

Hasonló megfontolás alapján írhatjuk E_{2g} -re:

$$\Delta^{(2)} = \sum Sp_{E_{2g}} - \sum Sp^D_{E_{2g}} = (G'_s - G'^D_s) F'_s + (G'_\beta - G'^D_\beta) F'_\beta \quad (4)$$

A szükséges műveletek elvégzése után

$$\Delta^{(1)} - \Delta^{(2)} = (F_s - G_s^D) (F_s - F'_s) + (G_\beta - G_\beta^D) (F_\beta - F'_\beta) \quad (5)$$

A számszerű adatok alapján a $\Delta^{(1)} - \Delta^{(2)}$ érték olyan kicsiny, hogy közelítőleg zérusnak vehető. Az összevonás elvégzése után a jobb oldalon csak elhanyagolhatóan kicsiny kölcsönhatási erőállandó tényezők maradnak vissza.

Ingold és munkatársai hozzárendelése alapján $\sum v^2 E_{lu}$,

$$\sum v^{D^2} E_{lu}, \quad \sum v^2 E_{2g} \quad \text{és} \quad \sum v^{D^2} E_{2g} \quad \text{értékek sorban:}$$

12,6597, 7,6743, 13,6620 és 8,6887.

Ezek alapján

$$\Delta^{(1)} - \Delta^{(2)} = 0,012$$

Összetettebb egyenleteket is kapunk a benzolmolekulákra:

$$\sum \chi_{B_{lu}} - \sum \chi_{B_{lu}}^D + \sum \chi_{B_{2u}} - \sum \chi_{B_{2u}}^D = \sum \chi_{E_{2u}} \sum \chi_{E_{2g}}^D \quad (6)$$

$$\Delta^{(3)} + \Delta^{(4)} - \Delta^{(5)} = 0,0748.$$

A pszeudoszimmetrikusnak tekinthető piridin molekulára (a D_{6h} pontcsoport alapulvételével) a feltételes A_{lg} és E_{lu} valamint a $B_{lu} + B_{2u}$ és E_{2g} specierekre adódik

$$\sum \chi_{A_{lg}} - \sum \chi_{A_{lg}}^D = \sum \chi_{E_{lu}} \sum \chi_{E_{lu}}^D \quad (7a)$$

$$\sum \chi_{B_{lu}} - \sum \chi_{B_{lu}}^D + \sum \chi_{B_{2u}} - \sum \chi_{B_{2u}}^D = \sum \chi_{E_{2g}} \sum \chi_{E_{2g}}^D \quad (7b)$$

Vonatkozzék $\Delta^{(1)}$ és $\Delta^{(2)}$ a (7a)-ra, $\Delta^{(3)}$, $\Delta^{(4)}$ és $\Delta^{(5)}$ a (7b)-re, [1] alapján

$$\Delta^{(1)} - \Delta^{(2)} = 0,088$$

$$\Delta^{(3)} + \Delta^{(4)} - \Delta^{(5)} = -0,207$$

A szimmetria elemek csökkenése következtében keletkezett kettős értéksorozatok helyességét igazolhatjuk a pszeudometrikus összeg szabállyal. Az összegszabály kiterjesztése további segítséget nyújt a hozzárendelések elvégzéséhez, s különösen hasznosnak bizonyulhat azokban az esetekben, amikor parciálisan deuterált molekulákkal van dolgunk. Ilyenkor ugyanis az alacsonyabb szimmetriának megfelelően a deuterált sajátértékeknek két vagy három nem deuterált sajátérték fog megfelelni, s ezek asszignációját a fenti összefüggések lényegesen megkönnyítik.

A hasonló geometriájú és elektronszerkezetű molekulák területén a szigorú szimmetria csoportosítások keretén túl is kapunk összefüggéseket. Ennek jelentősége elsősorban ott van, ahol az erőállandók transzferabilisek, s így alátámaszthatjuk azokat az elméleteket, amelyek egységesebb erőmezők megvalósítását célozzák.

SUMMARY

The kinetic energy functions for pyridine and benzene molecules are very nearly analogous, while their potential energy functions differ notably but in a few terms. It is well-known that while the potential function for deuterated molecules is the same as that for the basic molecule, the function giving the kinetic energy of the former differs only in a few members from that obtained for the basic molecule.

Since in conformity with the foregoing, the above mentioned molecules dispose of analogous G, respectively F matrix elements to an extent surpassing their real symmetry, it is to be expected that the observed regularity may be extended to these molecules, too.

Érkezett: 1963. augusztus 15.

KKKI Közl. 9.sz. 1963.

NÉHÁNY MEGJEGYZÉS SZIMMETRIKUS MOLEKULÁK VIBRÁCIÓJÁNAK TÁRGYALÁSÁHOZ

Neszmélyi András és Szőke Sándor

Összefoglalás

A molekularezgések klasszikus elméletét alapul véve összefoglaljuk a szimmetria megfontolások által nyerhető ismereteket. Megvizsgáljuk a szimmetria koordináták egyértelmű bevezetésének lehetőségét és a normál koordinátákkal való kapcsolatait.

A szimmetria következetes tárgyalása a csoportelmélet formális, matematikai eszközeivel lehetővé teszi, hogy olyan rendszereknél, melyek túl bonyolultak a részletes analízishez, vagy nem ismeretes a kölcsönhatás pontos természete, a számításokat általános megfontolások alapján azaz a rendszer részletes ismerete nélkül is lényegesen leegyszerűsítessük.

Az alábbiakban összefoglaljuk a molekularezgések klasszikus elméletével kapcsolatban a szimmetria megfontolások által nyert ismereteket. Feltételezzük, hogy az olvasó járatos a csoportelméletben és ismeri a kisamplitúdójú rezgések klasszikus mechanikai tárgyalását. A dolgozat célja elvi síkon összegezni és hangsúlyozni a legtöbb helyen kevésbé megvilágított részeket.

A) Az alábbi feltevésekkel élünk:

1. a molekula szimmetrikus, szimetriaviszonyait az A_k szimmetriaelemek A csoportja jellemzi,
2. a mozgást a klasszikus mechanika alapján tárgyalhatjuk,
3. a kölcsönhatás csak az atomok kölcsönös távolságainak abszolút értékétől függ,
4. a molekula kisamplitúdójú rezgőmozgást végez egyik stabilis egyensúlyi helyzete körül úgy, hogy a T kinetikus és V potenciális energia az n darab való q_i mennyiség, az általános koordináták homogén, nem negatív kvadrátikus alakjaként írható fel:

$$2U = \sum_{i,j=1}^n v_{ij} q_i q_j = (q, Vq) \geq 0, \quad \dot{x}_{ij} = v_{ji} \quad (1)$$

$$2T = \sum_{i,j=1}^n t_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = (\dot{\mathbf{q}} \mathbf{K} \dot{\mathbf{q}}) \neq 0, \quad (3) \quad t_{ij} = t_{ji} \quad (2)$$

és $U = 0$ és $T = 0$ akkor és csak akkor teljesülhet, ha $\mathbf{q} = \dot{\mathbf{q}} = 0$, azaz a rendszer egyensúlyi helyzetében, nyugalomban van. n értéke $= 3N - 5$ lineáris molekulánál, egyébként $3N - 6$, N az atomok száma. \mathbf{q} az n dimenziós, valós vektortér eleme,

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^n q_i \mathbf{e}_i; \quad \mathbf{e}_i^2 = 1, \quad \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j = 0, \quad i, j = 1, 2, \dots, n; \quad \mathbf{V} \text{ és } \mathbf{K} \text{ az } n \text{ dimenziós tér lineáris operátorai, melyeket a } q_i \text{ általános koordináták rendszerében a } \left\{ \mathbf{v}_{ij} \right\} \text{ ill. } \left\{ t_{ij} \right\}$$

mátrix reprezentál. Az általános q_i koordinátákra még azt a megszorítást tesszük, hogy a derékszögű kitérés koordináták homogén lineáris transzformációjával legyenek előállíthatók:

$$q_i = \sum_{a=1}^N L_{ia} x_a + M_{ia} y_a + N_{ia} z_a \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

Ez a transzformáció egyértelműen meghatározza a q_i -ket, de nem megfordítható. Az egy-egy értelműséghez még szükséges rendelkezni a fennmaradó $3N - n$ szabadsági fokkal. Feltesszük, hogy ez $3N - n$ darab, az x_a, y_a, z_a -t tartalmazó, homogén lineáris mellékfeltétel formájában ismeretes.

A rendszer mozgásegyenletei ekkor

$$\mathbf{K} \ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{V} \dot{\mathbf{q}} = 0 \quad (5)$$

alakúak. A legegyszerűbb mozgásoknak a

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{r} e^{-i\omega t}, \quad \omega > 0 \quad (6)$$

alakú normálrezgések felelnek meg. Ekkor $\mathbf{r} \neq 0$ esetén teljesül a

$$(\mathbf{V} - \omega^2 \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r} = 0 \quad (7)$$

vektoregyenlet. ² lehetséges értékei a

$$\det(\mathbf{V} - \omega^2 \mathbf{K}) = 0 \quad (8)$$

karakterisztikus egyenletből számolhatóak. Az \mathbf{r}_i vektorok ^a nem szinguláris, pozitív definit

$$W = K^{-1}V \quad (9)$$

operátor sajátvektorai ω^2 sajátértékekkel. ω^2 lehetséges különböző értékeinek felső korlátja n . Az r_i sajátvektorok ortogonálisak. Együttal normálnak tételezzük fel őket.

W sajátvektorainak rendszerében az (5) mozgásegyenlet lényegesen egyszerűsödik. Biztosan van ul. olyan reális, nem szinguláris S operátor, amely az e_i egységvektorokat W sajátvektoraiba viszi át:

$$r_i = S \cdot e_i = \sum_{j=1}^n S_{ij} e_j \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (10)$$

és egyuttal a q_i koordinátákat a

$$Q_i = S^{-1} \cdot q_i \quad (i = 1,2,\dots,n) \quad (11)$$

normálkoordinátákba transzformálja. S azonban ugyanekkor az V operátort diagonalizálja, K -t az egységalakba viszi át:

$$S^{-1}VS = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & \omega_n^2 & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n \omega_i^2 \quad (12)$$

$$S^{-1}KS = F_{x0}$$

Ekkor az (5) differenciálegyenlet rendszer szétesik a

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0 \quad (i = 1,2, \dots, n) \quad (14)$$

harmonikus oszcillátor típusu differenciálegyenletekre, a rendszer általános stacionér mozgása pedig felírható mint legfeljebb n különböző frekvenciájú normálrezgés lineáris kombinációja:

$$\ddot{q}(t) = \sum_{i=1}^n \ddot{Q}_i r_i = \sum_{i=1}^n Q_{i0} r_i \sin (\omega_i t + \varphi_i) \quad (15)$$

B/ A molekula szimmetriacsoportjának és a csoportelméleti módszereknek felhasználásával a W mátrix ismerete, illetve a sajátértékprobléma megoldása nélkül - amint látni fogjuk - számos fontos megállapítást tehetünk. Így

1/ felső korlátot kapunk a különböző lehetséges normálfrekvenciák számára vonatkozóan,

2/ alsó korlátot kapunk ezek degenerációs fokára,

3/ szimmetriakordináták bevezetésével W diagonális szupermátrix alakra hozható (azaz a sajátértékprobléma külön-külön végezhető el az egyes szimmetriatípusokra)

4/ felső korlátot kapunk W zérustól és egymástól különböző mátrixelemeinek számára, valamint

5/ a karakterisztikus egyenlet is faktorizálódik (a szimmetriától függő mértékben).

A molekuláról mindenhez csak annyit kell tudnunk, hogy az összes szimmetriaoperátor hatására milyen a használt q_i koordináták transzformációs törvénye?

Fel fogjuk tenni, hogy a szimmetriaműveletek alkalmazásakor az általános koordináták homogén lineáris módon egymás között transzformálódnak (a szimmetriaoperáció nem vezet ki az n dimenziós vektortérből):

$$q'_i = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} (A_k) q_j, \quad A_k \in A$$

$$\text{azaz: } q' = R_{A_k} \cdot q$$

ahol R_{A_k} az A_k szimmetriaműveletnek megfelelő n dimenziós lineáris operátor, melynek $\Gamma_{ij} (A_k)$ a reprezentánsa. Világos, hogy a $\Gamma (A_k)$ mátrixok csoportot alkotnak és az A csoport ábrázolását létesítik.

Az általános koordináták transzformációs törvénye (ami a szimmetria megfontolásához egyedül szükséges) nem jelenti a Γ mátrixok pontos ismeretét, hanem csupán irreducibilis tartalmát, azaz a benne direkt összeadandóként előforduló irreducibilis ábrázolások és ezek előfordulási számának ismeretét:

$$\Gamma_{n \times n} (A_k) \cong k_1 D^1 \oplus k_2 D^2 \oplus \dots \oplus k_h D^h = \sum_{t=1}^h k_t D^t (A_k) \quad (18)$$

Itt h az A csoport osztályinak száma. Az \cong jel pedig azt jelenti, hogy alkalmas hasonlósági transzformációval az ábrázolás kiredukálható, amikor is a csoport irreducibilis ábrázolásából az i -ediket, D^k -t k_i -szer tartalmazza. Feltesszük, hogy ez a hasonlósági

transzformáció úgy van megválasztva, hogy az egynél többször előforduló ekvivalens ábrázolások azonos alakban szerepelnek.

A Γ ábrázolás meghatározása derékszögű kitérés-, vagy belső-koordináták esetén a szemlélet alapján is lehetséges, az irreducibilis tartalmat pedig a karaktertechnikával határozhatjuk meg. A transzformáció és a mellékfeltételek homogén lineáris volta biztosítja, hogy az így meghatározott transzformációs törvények a q_i általános koordinátákra is érvényesek lesznek, ha a mellékfeltételek irreducibilis komponenseit leszámítjuk.

C/ A szimmetria megfontolások alapját mármint az a követelés képezi, hogy U és T invariáns kell legyen az összes szimmetriaművelettel szemben, azaz pl. U-ra fennálljon:

$$2U = (q, Vq) = (q', Vq') = (R_{A_k} q, VR_{A_k} q) \quad (19)$$

A R operátorok ui. unitérek, hiszen a szimmetriaműveletek nem változtathatják meg a molekula atomjai között a távolságot, vagy vegyértékszöget, tehát U valóban invariáns. Másrészt q_i^2 irányfüggetlen mennyiség lévén T is az, a szimmetriaműveletek csak permutálják a sebességvektorokat! Mindebből következik:

$$KR_{A_i} - R_{A_i} K = 0$$

$$VR_{A_i} - R_{A_i} V = 0$$

valamint:

$$WR_{A_k} - R_{A_k} W = 0 \quad (20)$$

Mivel W valós, pozitív definit operátor, a felcserélhetőség miatt R_{A_k} sajátvektor rendszere is felvehető ortonormálnak és ha $r_{i,a}$ sajátvektorai W-nek ($a = 1, 2, \dots, m$; m a degeneráció foka), azaz

$$Wr_{i,a} = \omega_{i,a}^2 r_{i,a}$$

akkor kell, hogy teljesüljön

$$R_{A_k} r_{i,\alpha} = \sum_{\alpha'=1}^m D_{\alpha\alpha'}^i(A_k) r_{i,\alpha'} \quad (21)$$

ahol a $\{D_{\alpha\alpha'}^i\}$ mátrixok az A szimmetriacsoport reális ortogonális, irreducibilis ábrázolásai. (Csupán véletlen degeneráció esetén lehet köztük reducibilis ábrázolás). Spe-

ciálisan, ha $m = 1$, akkor D^i egydimenziós, értéke csak ± 1 lehet. Mivel q (15), szerint felírható W sajátvektorainak lineárkombinációjaként, a (18) felbontás szükségképpen ugyanazokat az irreducibilis komponenseket tartalmazza, mint amelyek (21)-ben előfordulnak. Mivel pedig minden $\omega_i^2 \neq \omega_j^2$ egy-egy különböző sajátfrekvenciát jelent, következik, hogy a molekula szimmetria által korlátozott, különböző sajátfrekvenciáinak száma f , adott a (18)-ban előforduló k_i -k összegezésével:

$$f \leq \sum_{i=1}^h k_i \quad (22)$$

Az egyenlőtlenség a véletlen degeneráció esetén teljesül. Az egyes sajátfrekvenciák degenerációs foka, m , pedig a D^i ábrázolás dimenziójával van meghatározva.

Legyen

$$n_i = \dim(D^i)$$

akkor

$$m \geq n_i \quad (23)$$

Az egyenlőtlenség ismét a véletlen degenerációra vonatkozik.

d/ W diagonális szupermátrix alakja a Schurlemma következménye. A (20) operátor egyenlet mátrix reprezentánsa a q_i általános koordináták rendszerében így írható:

$$W \Gamma(A_k) - \Gamma(A_k) W = 0, \quad A_u \in A \quad (24)$$

Legyen S a Γ -t kiredukáló, azaz a (18)-as direktösszeg alakjára hozó mátrix:

$$S^{-1} \Gamma(A_k) S = \sum_{i=1}^h k_i D^i(A_k) \quad A_k \in A$$

akkor a (24) egyenlet helyébe az alábbi egyenletrendszer lép a S -el való transzformáció után:

$$W'_{is} D^s = D^i W'_{is} \quad (i, s = 1, 2, \dots, f) \quad (25)$$

ahol W'_{is} jelenti a

$$W' = S^{-1} W S$$

mátrixnak a (18)-as direktösszegre bontást követő részmátrixait (általában téglalap mátrixok). Az i, s összegező indexek h helyett f -ig futnak, mert külön számoljuk az összes ábrázolást, tekintet nélkül arra, hogy van-e köztük azonos, vagy sem.

A Schur-lemma megköveteli, hogy (25)-ben

$$W'_{is} \equiv 0, \text{ ha } D^i \text{ nem ekvivalens } D^s\text{-el.}$$

Ha viszont

$$D^i \equiv D^s$$

akkor W'_{is} biztosan konstans mátrix:

$$W'_{is} = w_{is} E_{n_i} x_{n_i}$$

Alkossunk most az adott D^i -nél előforduló k_1^2 darab w_{is} elemből egy $\{w_{is}\}$ mátrixot, akkor W' így írható:

$$\sum_{t=1}^h \left\{ w_{is}^t \right\} \otimes E_{n_t} x_{n_t} \quad (26)$$

$$\dim \left\{ w_{is}^t \right\} = k_t$$

azaz az n_t dimenziós egységmátrix és $\{w_{is}^t\}$ direkt mátrixszorzatainak direkt összegeként írható, ahol összegezni kell az összes nem ekvivalens, Γ -ban előforduló irreducibilis ábrázolásra.

Látható, hogy W' valóban diagonális szupermátrix alaku és zérustól különböző elemeinek száma:

$$\sum_{t=1}^h n_t k_t^2 \quad (27)$$

Azonban a (26) felírás átrendezhető még egyszerűbb diagonális szupermátrix alakra:

$$W'' = P^{-1} W' P = n_1 \left\{ w_{is}^1 \right\} \oplus n_2 \left\{ w_{is}^2 \right\} \oplus \dots \oplus n_h \left\{ w_{is}^h \right\} \quad (28)$$

Igy tehát a W'' diagonális szupermátrix annyiszor tartalmaz egy mátrixot direkt összeadandóként, amennyi volt az illető D^i ábrázolás dimenziója (degeneráció) és ezen mátrixok dimenziója egyenlő a különböző irreducibilis ábrázolások előfordulási számával, k_t -vel.

(28)-ből következik, hogy

$$\det(W) = \det(W'') = \prod_{t=1}^h [\det(w_{is}^t)]^{n_t} \quad (29)$$

Igy tehát a karakterisztikus egyenlet tényezőkre bomlik, az egyes szimmetriatípusba tartozó rezgésekre a sajátértékprobléma külön és függetlenül oldható meg. (Ennek különösen az itt nem tárgyalt kiválasztási szabályok szempontjából van jelentősége).

Végül látható, hogy a szimmetrikus W'' operátor jellemzésére az eredeti $\frac{1}{2}(n+1)n$ paraméter helyett elégséges

$$\frac{1}{2} \sum_{t=1}^h k_t(k_t+1) \quad (30)$$

valós szám.

E) Azokat az általános koordinátákat, melyekben (3) fennállása mellett a vibrációs operátor W mátrixa a szimmetriacsoport által előírt maximális egyszerűsödést mutatja, amikor tehát W a (28) alakú diagonális szupermátrix lesz, szimmetria koordinátáknak nevezzük. Ilyen mennyiségeket alkothatunk akár a Descartes féle külső-, derékszögű-, akár a belsőkoordináták lineár kombinációjaként. Mindenesetre közös jellemzőjük kell legyen, hogy

1. a pontcsoport valamely unitér irreducibilis ábrázolása szerint transzformálódnak és

2. ha azonos szimmetriatípushoz több szimmetria koordináta sorozat tartozik (azaz $k_t > 1$), akkor az egyes szimmetria koordináta sorozatok transzformációs tulajdonságai pontosan megegyeznek, azaz nemcsak ekvivalens D^t ábrázolások, hanem azonos irreducibilis ábrázolások szerint transzformálódnak.

A szimmetria koordináták ezen definíciója - melyet Wilson is használ - nem határozza meg a szimmetria koordinátákat egyértelműen. Legyenek ui. az s_i ($i = 1, 2, \dots, n$) mennyiségek szimmetria koordináták, azaz álljon fenn

$$R_{A_k} s_i = s'_i = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij}(A_k) s_j = \Gamma s$$

ahol

$$\Gamma = \sum_{t=1}^h k_t D^t$$

Állítjuk, hogy minden egyéb, az s_j mennyiségekből a Γ -val felcserélhető, nem szinguláris, homogén lineáris transzformációval képzett

$$u_i = R_{ij} s_j = R \cdot s \quad \begin{cases} R\Gamma - \Gamma R = 0 \\ \det R \neq 0 \end{cases}$$

mennyiségek is szimmetria koordináták lesznek, azaz fennáll

$$R_{A_k} u_i = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} u_j = \Gamma \cdot u$$

(Bizonyítás: ha

$$s' = \Gamma s, u = Rs, u' = R s', R\Gamma - \Gamma R = 0$$

$$\text{és } \det R \neq 0$$

akkor

$$s' = R^{-1} u' = \Gamma R^{-1} u \text{ -ből kapjuk:}$$

$$u' = R \Gamma R^{-1} u = \Gamma \cdot u \quad \text{q.e.d.}$$

Mivel Γ diagonális szupermátrix az $R\Gamma - \Gamma R = 0$ követelmény R alakját is diagonális szupermátrixra korlátozza (1. a korábban W -ről mondottakat). Ezért az R mátrix is direkt szorzatok direkt összege lesz:

$$R = \sum_{t=1}^h R^t = \sum_{t=1}^h \left\{ R^t_{ik} \right\} \otimes E_{n_t \times n_t} \quad (31)$$

ahol

$$\dim \left(\left\{ R_{ik} \right\} \right) = k_t$$

A továbbiakban megvizsgáljuk a szimmetria koordináták és normál koordináták kapcsolatát, ismertetjük a Wigner féle általános módszert képzésükre, valamint megadjuk az ezekből folyó ortogonalitási sajátságait.

Állítjuk, hogy a normál koordináták egyuttal szimmetria koordináták is. Megfordítva ez általában nem igaz, de a $k_t = 1$ esetben fennáll.

Legyen u , adva W a (28)-as maximálisan redukált alakjában és legyenek az s_i mennyiségek a hozzátartozó szimmetria koordináták:

$$W'' = \sum_{t=1}^h \left\{ w^t \right\} \otimes E_{n_t \times n_t}$$

$$s' = \left(\sum_{t=1}^h k_t D^t \right) \cdot s$$

Mivel W'' szimmetrikus és reális, szükségképpen van olyan reális U transzformáció, amely W -t diagonalizálja:

$$U^{-1} \cdot W'' \cdot U = \Lambda \quad (32)$$

U egyúttal az s_t mennyiségeket a normál koordinátákba viszi át:

$$Q = U \cdot s$$

(32)-ben a Λ diagonális mátrix direkt összeg alakjában írható:

$$\Lambda = \sum_{a=1}^f \omega_a^2 \cdot E_{n_a \times n_a} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & & & \\ & \ddots & & \\ & & \omega_1^2 & \\ & & & \ddots \\ & & & & \omega_2^2 & \\ & & & & & \ddots \\ & & & & & & \omega_2^2 & \\ & & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & & \omega_2^2 \end{pmatrix} \quad (33)$$

Itt az a szerinti összegezésnél minden n_a dimenziós egységmátrix k_a -szor szerepel. A (32)-be helyettesítve W és alakját, kapjuk:

$$\left(\sum_{t=1}^h \left\{ w^t \right\} \otimes E_{n_t \times n_t} \right) U = U \left(\sum_{t=1}^h \omega_a^2 E_{n_a \times n_a} \right) \quad (34)$$

(34) teljesíthető a diagonális szupermátrix egyes blokkjain belül való diagonalizálással. Mégpedig, ha teljesül, hogy

$$(u^t)^{-1} \cdot \{ w^t \} \cdot u^t = \bigwedge^t$$

ahol \bigwedge^t diagonális mátrix, akkor az

$$U = \sum_{t=1}^h u^t \otimes E_{n_t \times n_t} \quad (35)$$

$$\dim(u^t) = k_t$$

alaku hasonlósági transzformáció diagonalizálja W -t. Mivel (35) eleget tesz a szimmetria koordináták jellegét megőrző (31)-es transzformációra való előírásnak, láthatjuk, hogy

a normál koordináták valóban együttal szimmetria koordináták is. Bármilyen általános koordináta rendszerben jellemezzük is a pontrendszer vibrációs mozgását, a tulajdonképpeni feladat az n általános koordinátából alkotott $q(t)$ vektor időfüggésének megtalálása. $q(t)$ vektor skalár függvény, melynek értékkészlete az n dimenziós, valós vektorér, független változójaul pedig az időt tekintjük. A pontrendszer bármely, a vibrációs mozgással kapcsolatos fizikai jellemzője az n dimenziós valós vektortéren értelmezett függvény, így pl. $2U = (q, Vq)$. A pontrendszer egy tetszőleges más rendszerben felírt általános koordinátája, mondjuk az i -edik, szintén az n dimenziós valós vektortér egy skalár vektor függvényének fogható fel:

$$\phi_i = \phi_i(q)$$

Ennek speciális esete:

$$q_i(t) = (q, e_i)$$

ahol e_i az i -edik egységvektor az n dimenziós térben. Ilyen értelmezésben állítjuk, hogy a szimmetria koordináták a szimmetria függvények speciális esetei. Legyenek ui. adva a

$$\phi_i = \phi_i(q) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

skalár vektor függvények (az időtől való függést most nem jelöljük) és feleljen meg az értelmezési tartományon végrehajtott szimmetriaműveletnek az R_{A_k} operátor

$$q' = R_{A_k} \cdot q$$

Az értelmezési tartományon végrehajtott A_k szimmetriaművelet a ϕ_i függvények terében az R_{A_k} operátort indukálja, melyet így értelmezünk:

$$R_{A_k} \phi(q) = \phi(R_{A_k}^{-1} \cdot q)$$

Az O_i függvények bármelyikéből - mint általános koordinátákból - szimmetria koordináta képezhető, mégpedig - amint azt Wigner megmutatta - a szimmetriacsoport D^j irreducibilis ábrázolása szerint transzformálódó szimmetria koordinátát a V^j operátor alkalmazásával nyerhetünk:

$$\phi^j = V^j \phi_i = \left(\frac{n_i}{a} \sum_{A_s} \chi^j(A_s) R_{A_s} \right) \phi_i, \quad \begin{pmatrix} j = 1, 2, \dots, h \\ i = 1, 2, \dots, n \end{pmatrix}$$

ahol

$$n_j = \dim(D^j), \quad \text{a pedig az } A \text{ csoport rendje.}$$

Az adott ábrázoláshoz tartozó lineárisan független szimmetria függvények száma $n_t k_t$. Ezzel a módszerrel, alkalmas kezdeti lineár kombináció választással az összes szimmetria koordináta generálható.

A szimmetria koordinátákra ortogonalitási összefüggések állnak fenn.

Osszuk fel az s_i szimmetria koordinátákat Γ kiredukált (18)-as alakjának megfelelően az egyes irreducibilis ábrázolások szerint transzformálódó sorozatokra, legyen tehát s_{ai}^t a $\Gamma(A)$ ábrázolás direkt összeadandó komponenseként szereplő a-adik D^t irreducibilis ábrázolás i -edik sora szerint transzformálódó szimmetriafüggvény:

$$s_{ai}^{t'} = \sum_{j=1}^{n_t} D_{ji}^t s_{aj}^t$$

és legyen a q_j általános koordináták és s_{aj}^t összefüggését megadó transzformációs törvény:

$$s_{ai}^t = \sum_{j=1}^n U_{ai,j}^t \cdot q_j$$

Definiáljuk a szimmetria koordináták skaláris szorzatát:

$$(s_{ai}^t, s_{a'i'}^{t'}) = \sum_{j=1}^n U_{ai,j}^t \cdot U_{a',i',j}^{t'}$$

Ekkor Γ unitér voltából és az irreducibilis ábrázolásokra fennálló általános ortogonalitási összefüggésekből következik, hogy

$$(s_{ai}^t, s_{a'i'}^{t'}) = \delta_{t,t'} \delta_{i,i'}$$

Az azonos ábrázolások között a skalárszorzat független sorindextől:

$$(s_{ai}^t, s_{a'i}^t) = (s_{aj}^t, s_{a'j}^t)$$

A szimmetria koordináták bevezetésével a kinetikus, vagy potenciális energia (3) kifejezése is lényegesen egyszerűsödik. Így pl. fennáll:

$$2U = (s, V'' s) = 2 \sum_{t=1}^h \sum_{i=1}^{k_t} \sum_{a=1}^{n_t} \sum_{i'=1}^{n_t} V_{aa', ii'}^{tt'} s_{ai}^t s_{a'i'}^{t'}$$

ahol

$$2V_{aa'ii'}^{tt'} = s_{ai}^t u_{aa'ii'}^{tt'} s_{a'i'}^{t'} = \text{konst. } \delta_{tt'} \delta_{ii'}$$

Szavakban ez azt jelenti, hogy a szimmetria koordinátákban felírva a kinetikus és potenciális energia szintén kvadratikus alak marad, azonban biztosan nem szerepelnek benne a nem ekvivalens ábrázolások esetén a különböző sorok szerint transzformálódó szimmetria koordináták vegyes szorzatai.

SUMMARY

On the basis of the classical theory of molecular vibrations the results of symmetry considerations are summarized. The possibility of the introduction of symmetry coordinates in a unique way and their relation to normal coordinates are discussed.

IRODALOM

- Barrow G.M., Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill 1962.
 Bates D.R., Quantum Theory Vol. II. Academic Press, New York, 1962. c.
 könyvben: Altmann S.L.: Group Theory c. fejezet.
 Lomont J.S., Application of Finite Groups, Academic Press, New York, 1959.
 Majanc L.Sz., Tyeopija i raszesot kolebanyij molekul, Akadémiai Kiadó,
 Moszkva, 1960.
 Matossi F., Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen,
 Springer, Berlin, 1961.
 Wigner E.P., Group Theory, Academic Press, New York, 1959.
 Wilson E.B., Decius J.C., Cross, P.C., Molecular Vibrations, McGraw-Hill, 1955.

Érkezett: 1963. december 16.

KKKI Közl. 9.sz. 1963.

KÉTATOMOS MOLEKULÁK ERŐÁLLANDÓINAK SZÁMITÁSA

FIZIKAI-KÉMIAI PARAMÉTEREK ALAPJÁN

Szóke Sándor

Összefoglalás

Kétatomos molekulák vegyértékerőállandói az elektronegativitás, a kötés távolság és a kötési energia értékekkel hozhatók kapcsolatba. A tulajdonképpen kovalens jellegű kötést tartalmazó molekulák nagy körében az arányossági tényező értéke közel állandó. A homo- és heteronukleáris kétatomos molekulák erőállandói egymásból számíthatók. Ahol azonban az ionos karakter nem hanyagolható el, ott az ion-kovalens rezonancia energia értékkel korrekciót kell alkalmazni. Az ionos-kovalens jellegnek új értelmezést adhatunk az erőállandó értékek alapján.

Kétatomos molekulák vegyértékállandóit a mozgásegyenletek alapján a lineáris harmónikus oszcillátor frekvencia képletéből kapjuk meg. A harmónikus erőállandó k_e összefüggése a harmonikus frekvenciával:

$$k_e = 4\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu \quad (1)$$

ahol c a fénysebesség, ω_e a harmónikus frekvencia, μ a redukált tömeg, k_e pedig a harmónikus erőállandó.

A tapasztalati potenciál függvények összefüggést keresnek a fizikai-kémiai paraméterekkel is. A Morse-függvény [1] az egyensúlyi disszociációs energiát és a kötéstávolságot is tartalmazza, és a β állandó is részben ilyen paraméterekre vezethető vissza. A Morse-függvény szerint

$$U = D_e \left[1 - e^{-\beta(r_e - r)} \right]^2 \quad (2)$$

U a potenciális energia, D_e a disszociációs energia, r_e az egyensúlyi atomtávolság.

Az erőállandó nagyságát az alábbi egyenlet adja meg:

$$k_e = 2 D_e \beta^2$$

amikor

$$\beta^2 = \frac{2\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}{D_e}$$

A β állandó tartalmazza a frekvencia értéket is, s ezért a Morse egyenlet nem teszi lehetővé, hogy tisztán fizikai kémiai paraméterekből számoljunk erőállandót.

Csak az utóbbi két évtizedben adott meg néhány szerző olyan egyenletet, amelyekben már csak kötéselméleti paraméterek szerepelnek. Ezek közül megemlítjük a Lippincott és Schroeder^[2] valamint a Gordy^[3] által megadott összefüggéseket. Lippincott és Schroeder szerint

$$k_e = \frac{D_e n}{r_e} \quad (3)$$

ahol D_e a disszociációs energia, n értéke pedig:

$$n = n_0 \left(\frac{I}{I_0} \right)^{1/2}_A \left(\frac{I}{I_0} \right)^{1/2}_B \quad (4)$$

Az I_A és I_B ionizációs potenciálok az I_{A_0} és I_{B_0} ionizációs potenciálokra vannak vonatkoztatva. Az I_{A_0} és I_{B_0} ionizációs potenciálok a periódusos rendszerben az A ill. B elem sorában, de az első oszlopban lévő elem ionizációs potenciáljai. (Igy tehát ezek a paraméterek a Li oszlop ionizációs potenciáljainak egységében vannak kifejezve.) A molekulák nagy körére $n_0 = 6,32 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ (a periódusos rendszer 4. 5. 6. és 7. oszlopában).

Némi módosítással ezt az egyenletet alkalmazva J. Pliva is^[4].

Gordy szerint

$$k = a N (e_1 e_2)^{3/4} r_e^{-2} + b \quad (5)$$

N a kötésrend, e_1 és e_2 elektronegativitások, a és b állandók.

Az ilyenfajta egyenletek azzal jellemezhetők, hogy egy-egy állandó sorozat csak kis számú, azonos típusú molekulára érvényes, más típusú molekulákra más-más állandók vonatkoznak.

E mellett az egyes szerzők arra törekszenek, hogy a mozgásegyenletből kapott állandókat minél jobban reprodukálják helyenként század százalékos megközelítéssel. A képletekben szereplő paraméter értékek pontossága viszont messze elmarad attól, ami az ilyen egyezést indokolná. Éppen ezért célszerűbbnek tartottuk a lehető legegyszerűbb összefüggési formát felírni. A tulnyomóan kovalens kötésben lévő atomok által képzett molekulák erőállandói egyenesen arányosak az elektronegativitások és a kötési energia érté-

kek négyzetgyökével, fordítva arányosak a kötéstávolsággal. Ahol a két atom elektronegativitása közötti különbség nem túl nagy, érvényes a következő összefüggés:

$$k_{ij} = d_{ij} (e_i e_j D_{ij})^{1/2} r_{ij}^{-1} \quad (6)$$

D_{ij} az egy vegyértékre eső kötésenergia, d_{ij} értéke közel állandó, k_{ij} az egységnyi kötésrendre eső erőállandó érték.

Az I. táblázatban néhány, a periódusos rendszer 4., 5., 6. és 7. oszlopában szereplő elem adatait láthatjuk.

A d_{ij} állandó értéke általában 0,26 és 0,32 átlagos értékük 0,27-0,28 közé esik. A paraméterek értékei a szokásos egységekben értendők ($k_e : 10^5 \text{ dyn cm}^{-1}$, $r : \text{\AA}$, $D : \text{kcal mol}^{-1}$).

A II., III. és IV. táblázatban ugyanerről a területről származó heteronukleáris kétatomos molekulák adatait találhatjuk. Olyan kötésekre, amelyekben a kovalens jelleg uralkodó, közelítően érvényesnek találtuk, hogy

$$d_{ij} = (d_i d_j)^{1/2} \quad (7)$$

A (7) felhasználásával adódik, hogy

$$k_{ij} = (d_i d_j)^{1/2} (e_i e_j)^{1/2} D_{ij}^{1/2} r_{ij}^{-1} \quad (8)$$

Az ion kovalens rezonancia energiára vonatkozó alaptétel [5] egyszerű átalakításával láthatjuk, hogy

$$\begin{aligned} (D_{ij})^{1/2} &= [(D_i D_j)^{1/2} + \Delta]^{1/2} = \\ &= (D_i D_j)^{1/4} \left[1 + \frac{\Delta}{(D_i D_j)^{1/2}} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (9)$$

így (8) a következő alakra hozható:

$$k_{ij} = (d_i d_j)^{1/2} (e_i e_j)^{1/2} (D_i^{1/2} D_j^{1/2})^{1/2} \left[1 + \frac{\Delta}{(D_i D_j)^{1/2}} \right]^{1/2} r_{ij}^{-1} \quad (10)$$

I. táblázat

| Homo- nukl. mo- lekula | k_e | r | $\sqrt{e_i e_j}$ | D_{ii} | d | k_{ij} |
|------------------------------|-------|-------|------------------|----------|-------|----------|
| C_2 | 9,51 | 1,312 | 2,5 | 68,0 | 0,295 | 4,755 |
| O_2 | 11,76 | 1,207 | 3,5 | 58,5 | 0,265 | 5,880 |
| S_2 | 4,96 | 1,889 | 2,5 | 50,9 | 0,263 | 2,480 |
| Se_2 | 3,612 | 2,157 | 2,4 | 32,5 | 0,285 | 1,806 |
| Te_2 | 2,37 | 2,703 | 2,1 | 33 | 0,266 | 1,185 |
| N_2 | 22,96 | 1,094 | 3,0 | 75 | 0,322 | 7,653 |
| P_2 | 5,556 | 1,894 | 2,5 | 38,7 | 0,268 | 1,852 |
| F_2 | 6,336 | 1,435 | 4,0 | 50 | 0,322 | 6,336 |
| Cl_2 | 3,279 | 1,988 | 3,0 | 58 | 0,285 | 3,279 |
| Br_2 | 2,457 | 2,284 | 2,8 | 45,4 | 0,298 | 2,457 |
| I_2 | 1,721 | 2,667 | 2,5 | 35,4 | 0,305 | 1,721 |

k_e : egyensúlyi erőállandó, r : kötéstávolság,

$\sqrt{e_i e_j}$: az atomok elektronegativitásának geometriai közepe,

D_{ii} : az egységnyi kötésrendre eső energia,

d : arányossági tényező,

k_{ij} : egységnyi kötésrendre eső erőállandóérték.

II. táblázat

| Hetero- nukl. mo- lekula | k_e | r | kr | $\sqrt{e_i e_j}$ | D_{ij} | d_{ij} |
|--------------------------------|-------|-------|-------|------------------|----------|----------|
| BH | 3,044 | 1,232 | 3,750 | 2,05 | 60 | 0,236 |
| CH | 4,482 | 1,12 | 5,020 | 2,29 | 80 | 0,245 |
| SiH | 2,479 | 1,52 | 3,768 | 1,94 | 58 | 0,254 |
| GeH | 1,87 | 1,66 | 3,104 | 1,94 | 38 | 0,260 |
| NH | 6,03 | 1,038 | 6,260 | 2,51 | 93,5 | 0,258 |
| PH | 3,257 | 1,433 | 4,667 | 2,10 | 77 | 0,254 |
| AsH | 2,43 | 1,58 | 3,839 | 2,05 | 56 | 0,252 |
| OH | 7,792 | 0,971 | 7,566 | 2,71 | 101 | 0,278 |
| SH | 4,193 | 1,35 | 5,661 | 2,29 | 85 | 0,268 |
| SeH | 3,18 | 1,50 | 4,770 | 2,24 | 67 | 0,260 |
| TeH | 2,53 | 1,69 | 4,276 | 2,10 | 59 | 0,265 |
| FH | 9,655 | 0,917 | 8,854 | 2,90 | 135 | 0,263 |
| ClH | 5,157 | 1,275 | 6,575 | 2,51 | 102 | 0,259 |
| BrH | 4,117 | 1,414 | 5,821 | 2,42 | 85,5 | 0,260 |
| IH | 3,142 | 1,604 | 5,040 | 2,29 | 70,6 | 0,263 |

III. táblázat

| Hetero- nukl. mo- lekula | k_e | r | $\sqrt{e_i e_j}$ | D_{ij} | d |
|--------------------------------|-------|-------|------------------|----------|-------|
| CO | 19,02 | 1,128 | 2,96 | 70 | 0,286 |
| CS | 8,49 | 1,534 | 2,50 | 83,0 | 0,286 |
| CSe | 6,586 | 1,67 | 2,45 | 57,5 | 0,296 |
| SiO | 9,246 | 1,51 | 2,51 | 92 | 0,290 |
| SiS | 4,938 | 1,929 | 2,12 | 74 | 0,262 |
| SiSe | 4,094 | 2,14 | 2,08 | 54 | 0,286 |
| SiTe | 3,130 | 2,34 | 1,94 | 43,5 | 0,286 |
| GeO | 7,522 | 1,651 | 2,51 | 75 | 0,285 |
| GeS | 4,358 | 2,06 | 2,12 | 65,5 | 0,262 |
| GeSe | 3,780 | 2,19 | 2,08 | 57,5 | 0,262 |
| GeTe | 2,902 | 2,39 | 1,94 | 47 | 0,261 |
| SnO | 5,615 | 1,838 | 2,51 | 64,5 | 0,256 |
| SnS | 3,536 | 2,26 | 2,12 | 49 | 0,269 |
| SnSe | 3,066 | 2,37 | 2,08 | 30 | 0,318 |
| SnTe | 2,439 | 2,57 | 1,94 | 35,6 | 0,272 |
| PbO | 4,557 | 1,922 | 2,51 | 38 | 0,281 |
| PbS | 2,992 | 2,395 | 2,12 | 34,5 | 0,286 |

IV. táblázat

| Hetero- nukl. mo- lekula | k_e | r | $\sqrt{e_i e_j}$ | D_{ij} | d |
|--------------------------------|-------|-------|------------------|----------|-------|
| CF | 7,406 | 1,271 | 3,14 | 105,4 | 0,291 |
| CCl | 3,766 | 1,73 | 2,74 | 78,5 | 0,268 |
| CBr | 2,925 | 1,90 | 2,64 | 65,9 | 0,259 |
| Cl | 2,171 | 2,18 | 2,50 | 57,4 | 0,250 |
| SiF | 4,892 | 1,60 | 2,68 | 88 | 0,311 |
| SiCl | 2,624 | 2,0 | 2,32 | 76 | 0,259 |
| SiBr | 2,213 | 2,14 | 2,23 | 69 | 0,256 |
| GeF | 3,925 | 1,67 | 2,68 | 92 | 0,256 |
| GeCl | 2,323 | 2,08 | 2,32 | 62 | 0,264 |
| GeBr | 1,971 | 2,29 | 2,24 | 56 | 0,269 |
| SnF | 3,278 | 1,82 | 2,68 | 76 | 0,254 |
| SnCl | 1,976 | 2,32 | 2,32 | 60 | 0,255 |
| SnBr | 1,726 | 2,44 | 2,23 | 46 | 0,278 |

r_{ij} értéke helyett legtöbb esetben $(r_i r_j)^{1/2}$ kifejezést írhatjuk és így komponensekre bontva a fenti összefüggést a következő kifejezést kapjuk:

$$k_{ij} = (d_i e_i D_i^{1/2} r_i^{-1})^{1/2} (d_j e_j D_j^{1/2} r_j)^{1/2} \left[1 + \frac{\Delta}{(D_i D_j)^{1/2}} \right]^{1/2} \quad (11)$$

vagyis

$$k_{ij} = (k_i k_j)^{1/2} \left[1 + \frac{\Delta}{(D_i D_j)^{1/2}} \right]^{1/2} \quad (12)$$

Ha az r_i és r_j értékek egymástól távolabb esnek, célszerűbb a geometriai közép helyett az aritmetikai középérték használata, s egyenletünk így alakul:

$$k_{ij} = (k_i k_j)^{1/2} \left[1 + \frac{\Delta}{(D_i D_j)^{1/2}} \right]^{1/2} \frac{(r_i r_j)^{1/2}}{1/2(r_i + r_j)} \quad (13)$$

Hogy a kötéselemélet paramétereivel való kapcsolat hangsúlyozottabb legyen, írjuk fel a (8)-at a kovalens atomrádiuszok fogalmának felhasználásával. Homonukleáris kétatomos molekulára

$$k_{ii} = d_{ii} e_i D_i^{1/2} (2a_i)^{-1} \quad (14)$$

$$k_{jj} = d_{jj} d_j D_j^{1/2} (2a_j)^{-1} \quad (15)$$

Heteronukleáris esetekre

$$k_{ij} = d_{ij} (e_i e_j D_i^{1/2} D_j^{1/2})^{1/2} (2a_i 2a_j)^{-1/2} \quad (16)$$

Pontosabb értékeket kapunk itt is, ha a (16)-ban a geometriai közép helyett az aritmetikai középértékkel számolunk.

$$k_{ij} = d_{ij} (e_i e_j D_i^{1/2} D_j^{1/2})^{1/2} (a_i + a_j)^{-1} \quad (17)$$

Azokban a kétatomos molekulákban, amelyekben az atomok értéküisége nem egyezik, a megfelelő homonukleáris molekula erőállandóját az értéküiséggel osztani kell. Így pl. az NH molekulában a nitrogén molekula 22,96 nagyságú erőállandója helyett 7,653-mal kell számolnunk. A szén

vegyértékűsége kettő, a kéné ugyanennyi, ezért a CCl , CH , SH molekulákban a szén 9,51 ill. a kén 4,96 erőállandója helyett 4,755 ill. 2,48 értékekkel számolunk. Az V. táblázatban néhány ilyen molekula erőállandójának értékét adjuk meg.

A (12)-ből következik, hogy ahol az ion-kovalens rezonancia energiaértéke zérus, vagy közel zérus, ott a k_{12} a k_1 és k_2 geometriai közepe. A korrekciós faktor értéke ugyanis a Δ érték függvénye, s így várható, hogy az ionos-kovalens jellegre az erőállandó értékekből is következtetni lehet. A k_{12} és a $(k_1 k_2)^{1/2}$ értékek hányadosa sok esetben jól reprodukálja a Pauling által adott összefüggésből számolható ionos szerkezet karaktert, de részben a paraméterek megbízhatatlansága miatt inkább csak tájékoztató adatokat kapunk. Feltűnően jó az egyezés a hidrogén-halogének esetében. A felhasznált paraméter adatok Herzberg, Cotrell, Varshni, továbbá Pauling, Gordy, Lippincott és Schroeder munkáiból származnak [6, 7, 8, 5, 3, 2.]. (VI. táblázat)

Calculation of the force constants of diatomic molecules from physico-chemical parameters

SUMMARY

S. Szőke

The valence force constants of diatomic molecules depend on the electro-negativity, bond distance and bond energy. In the large domain of molecules in which covalence prevails the proportionality factor is found to have a nearly constant value. The force constants of diatomic homo- and heteronuclear molecules can be calculated from each other. In cases, however, in which the ionic character cannot be neglected, a correction has to be applied by using the value of the ionic-covalent resonance energy. A new interpretation of ionic-covalent character may be given on the basis of the force constant values.

V. táblázat

| Két atomos molekulák | k_k | k_{ij} | r | D | Δ | k_{sz} | $h\%$ |
|----------------------|-------|----------|-------|-------|----------|----------|-------|
| ClBr | 2,670 | | | 52,1 | 0,8 | 2,850 | 6,7 |
| Cl ₂ | 3,279 | | 1,988 | 58,0 | | | |
| Br ₂ | 2,458 | | | 45,4 | | | |
| TeH | 2,530 | | 1,69 | 72,4 | - 1,9 | 2,572 | 1,7 |
| Te ₂ | 2,37 | 1,185 | 2,59 | 53,0 | | | |
| H ₂ | 5,734 | | 0,742 | 104,2 | | | |
| PH | 3,257 | | 1,433 | 70,4 | 12,7 | 3,360 | 3,1 |
| P ₂ | 5,556 | 1,852 | 1,894 | 39 | | | |
| NH | 6,03 | | 1,038 | 85 | -3,4 | 6,49 | 7,6 |
| N ₂ | 22,96 | 7,653 | 1,094 | 75 | | | |
| F ₂ | 6,336 | | 1,435 | 50 | | | |
| CF | 7,4 | | 1,274 | 105,4 | 47,3 | 7,37 | 0,5 |
| C ₂ | 9,51 | 4,755 | 1,312 | 67,5 | | | |
| ClF | 4,56 | | 1,628 | 60,6 | 6,8 | 4,835 | 6,1 |
| P N | 10,16 | | 1,491 | 46 | 8 | 10,25 | 1 |

k_k : kísérleti erőállandó,

k_{ij} : egységnyi kötésrendre eső erőállandóérték,

Δ : ion-kovalens rezonanciaenergia,

k_{sz} : számított erőállandó,

$h\%$: az eltérés százalékban.

VI. táblázat

| | k_1 | k_2 | k_{12} | $\frac{k_{12}}{(k_1 k_2)^{1/2}}$ | i % | i % P |
|-----|-------|-------|----------|----------------------------------|-----|-------|
| HF | 5,734 | 6,336 | 9,655 | 1,60 | 60 | 60 |
| HCl | 5,734 | 3,279 | 5,157 | 1,189 | 19 | 19 |
| HBr | 5,734 | 2,457 | 4,117 | 1,110 | 11 | 11 |
| HI | 5,734 | 1,721 | 3,142 | 1,00 | 0 | 4 |

IRODALOM

- [1] Morse, P.M.: Phys. Rev. 34, 57 (1929).
- [2] Lippincott, E.R., Schroeder, R.: J. Chem. Phys. 23 1131 (1955).
- [3] Gordy, W.: J. Chem. Phys. 14, 305 (1946)
Gordy, W.: J. Chem. Phys. 24, 439 (1956)
- [4] Pliva, J.: Coll.Czech. Chem. Comm. 23, 777 (1958).
- [5] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, Ithaka, New York, 1960).
- [6] Herzberg, G.: Molekulaszinképek és molekulaszervezet. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956.
- [7] Cottrell, T.L.: The Strength of Chemical Bonds, London Butterworth Scientific Publication, 1954.
- [8] Varshni, Y.P.: J. Chem. Phys. 28, 1081 (1958).

Érkezett: 1963. december 28.

KKKI Közl. 9.sz. 1963.

3519/A.

AZIDO-VEGYÜLETEK SZINTÉZISE ÉS REAKTIVITÁSA VII. AZIDO-VEGYÜLETEK CIKLOADDICIÓINAK MECHANIZMUSÁRÓL^x

Pintér István és Dr. Messmer András

Összefoglalás

Vizsgálatokat végeztünk az azid-acetilén addíció - mint 1,3-dipoláris cikloaddició - mechanizmusára vonatkozóan. Reakciókinetikai mérésekkel meghatároztuk a kinetikus szubsztituens effektust egyrészt para-helyzetben szubsztituált fenil-acetilének és benzil-azid, másrészt para-helyzetben szubsztituált fenil-azidok és fenil-acetilén reakciójában. Az effektusok iránya a sebességi állandók értékére az acetilén-komponens részéről: $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{CH}_3\text{O}$, míg az azid-komponens részéről: $\text{CH}_3\text{O} > \text{H} > \text{Br}$. Megállapítható ebből, hogy a reakció nukleofil mechanizmus szerint folyik le. Ugyanerre mutat a megfelelő Hammett-függvények reakcióállandója is, amelynek értéke az előbbi esetben: $\rho = +0,61$, az utóbbinál $\rho = -0,34$. Hasonló vizsgálat endo-metilén-tetrahidrofúlsav-dimetilészter és para-helyzetben szubsztituált fenil-azidok addíciójára a kinetikus szubsztituens effektus elmaradását mutatta. Következésképpen az azid-acetilén addícióra nem terjeszthető ki az 1,3-dipoláris cikloaddició lefolyására Huisgen által javasolt szinkron, négy centrum típusú mechanizmus. Ugyanakkor azidok és feszített gyűrűs olefinek reakciója esetében az eredmények összhangban állnak ez utóbbi mechanizmus képpel.

x x x

Az organikus azido-csoport - elektronszerkezete alapján - elektrofil reaktánsok számára alkalmas partner. A gyűrűzáródással járó addíciók esetében az elektrofil reaktáns számára az azidocsoport 1. és 3. N-atomjának nagyobb elektronsűrűségű centrumai nyújtanak kedvező támadópontot. Ennélfogva nem szimmetrikus reaktánst használva két izomer triazol-vegyület keletkezése várható.

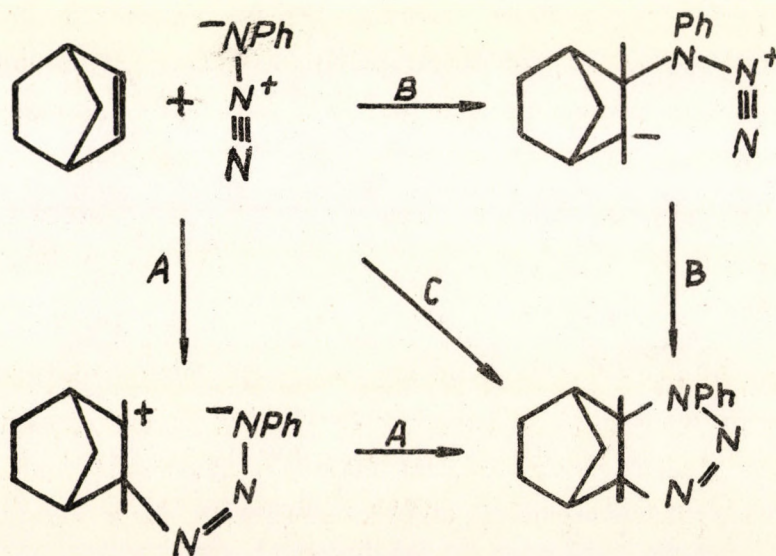
Korábbi vizsgálataink (1) során a fenil-acetilént választottuk elektrofil reaktánsnak. A preparatív eredmények megfeleltek az elméleti várakozásnak. Alkil-, aralkil- és aril-azidok reakciója során minden esetben azonos arányban keletkezett a két triazol izomer. A p-helyzetben mind elektronszívó, mind elektrontoló csoportokkal szubsztituált fenil-azidokkal - azaz p-nitro, és p-metoxifenil-aziddal - végzett kísérletek azt mutatták, hogy a reakció orientációjára az azido-csoport szubsztituensének elektronszerkezete nincs befolyással.

^xRészben előadva a IUPAC XIX. Nemzetközi Kongresszusán (London, 1963).

A vizsgálatokat kiterjesztettük a reakció sztérikus viszonyaira is (2). Az azido-vegyület szubsztituensének méretét fokozatosan növelve, megállapítottuk, hogy még a tetraacetyl-glükózil- és tetraacetyl-galaktozil-azid fenil-acetilén addíciója során is mindkét triazol izomer izolálható közel azonos arányban - szemben Micheel és Baum (3) tapasztalatával. Csak az igen nagy térkitöltésű trifenil-metil-csoport képes orientált addíciót kiváltani, amennyiben ebben a reakcióban csak az 1,4-diszubsztituált triazol keletkezik.

Jóllehet azidok és acetylének addíciója már a századforduló óta ismeretes, a reakció mechanizmusára vonatkozó vizsgálatokat nem végeztek. Kirmse és Horner (4) csupán preparatív szempontból végeztek hasonló vizsgálatokat benzil-azid és fenil-acetylén reakciójára vonatkozóan, összehasonlítva diazo-vegyületek és fenil-acetylén addíciójával. Megállapításuk szerint benzil-azid és fenil-acetylén, továbbá fenil-azid és fenil-acetylén reakciójában enyhe orientációs effektus tapasztalható - meglepő módon - az 1,5-diszubsztituált triazol javára.

Azidok kettős-kötésre való addícióját korábban Quilico (5) és munkatársai vizsgálták meg a mechanizmus szempontjából és arra az eredményre jutottak, hogy ez az addíció négy centrum típusu reakciónak tekinthető. Ujabban Huisgen (6) az 1,3-dipoláris cikloaddíció elméletének kidolgozása során kinetikai mérésekkel vizsgálta meg fenilazid és feszített gyűrűs olefinek addícióját. Elvileg három lehetséges mechanizmust vet fel. (1. ábra).



1. ábra

A vázolt három lehetséges mechanizmus közül «A» két lépésben végbemenő elektrofil, «B» ugyancsak két lépésben lefutó nukleofil addíció, «C» viszont szinkron, négy centrumos ütközéssel bekövetkező reakció.

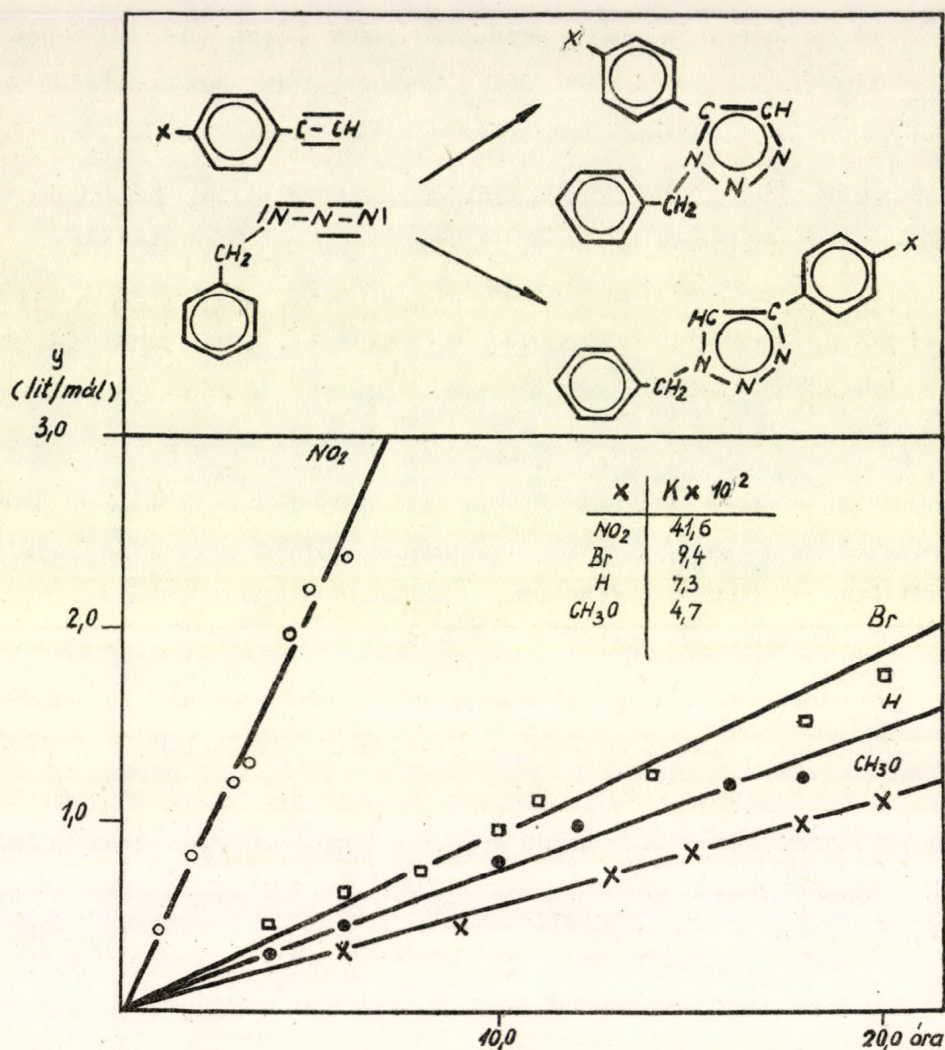
Huisgen abból a megfontolásból kiindulva, hogy az organikus azido-vegyületek sem nukleofil, sem elektrofil karakterrel nem rendelkeznek és figyelembevée, hogy mérései szerint az addíció sebessége nem függ a közeg polaritásától, elveti a «zwitterion» közbeeső terméken keresztül lefutó (A ill. B) kétlépéses mechanizmus lehetőségét, és egybelépéses, négy centrumtipusu (C) reakciónak tekinti a folyamatot.

Elméleti megfontolásaink alapján az azido-csoport nukleofil karakterű, ezért várakozásunk szerint, a fenil-acetilénre történő azid-addíciónak nukleofil mechanizmus szerint kell lefolynia. Valószínűsíti ezt a feltevést az, hogy acetilén vegyületekre történő addíció - az eddigi két irodalmi adat szerint - nukleofil mechanizmus szerint megy végbe, amint azt Sinn (7) bróm és difenil-acetilén közötti reakcióra, Truce (8) pedig tiolok báziskatalizált addíciójára bizonyították. Szükségesnek véltük tehát az azid-acetilén addíció mechanizmusának részletes vizsgálatát. Modellreakciónak a benzil-azid és fenil-acetilén ill. szubsztituált fenil-acetilének közötti addíciót választottuk. (2. ábr^x). (Ábrát lásd. köv. oldalon.

A szubsztituens effektus vizsgálata céljából p-helyzetben szisztematikusan pozitív ill. negatív tautomer effektusucsoportokkal szubsztituált fenil-acetiléneket, azaz a fenil-acetilén mellett p-metoxi-, p-bróm és p-nitro-fenil-acetilént reagáltattunk benzil-aziddal 1 mól/1 kiindulási koncentrációju xilolos oldatban, 100°C-on. A reakció sebességét a képződött triazolok mérése alapján határoztuk meg. Absz. közegben ugyanis a benzil-fenil-triazolok jégecetes perklórsavval - metilénkék indikátort használva - megtitrálhatók, mint azt Moulin (10) kimutatta. Minthogy az 1,4- és 1,5 diszubsztituált triazolok egyformán fogyasztanak perklórsavat, a titrálás a reakcióban keletkező két triazol mennyiségének összegét adja.

A mérések eredményei azt mutatják, hogy a reakció minden esetben kinetikusan másodrendű, amint ez a lineáris függvényből látható. Másrészt a szubsztituens effektus a várakozás szerinti, a nukleofil mechanizmusnak megfelelő sorrendet mutatja: azaz a sebességi állandók a következő sorrendben csökkennek: $\text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{CH}_3\text{O}$.

^x A jelöléstechnikát illetően 1.: Müller, Messmer (9).

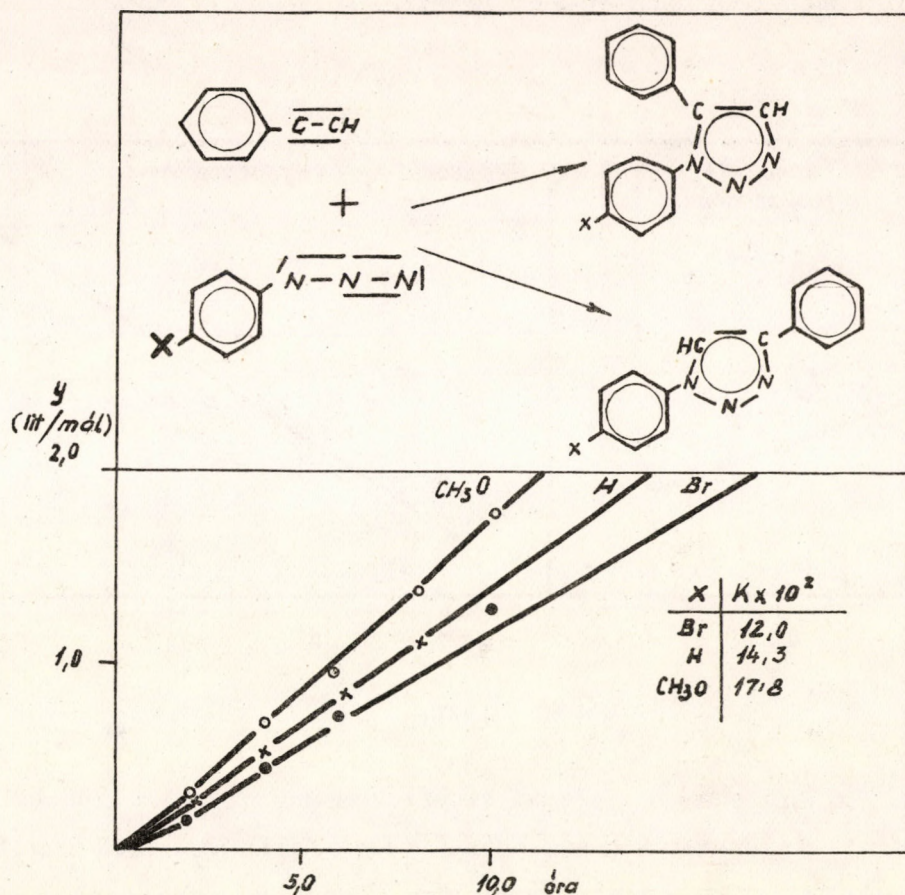


2. ábra

Pintér, Messmer: Azido-vegyületek ... VII.

A reakció finommechanizmusa szempontjából érdekes, hogy az azido-csoport elektronrendszere hogyan vesz részt a reakcióban. Az azidocsoport elektronjai közül vagy a delokalizált π -pálya elektronjai, vagy az 1. és 3. N-atomok osztatlan elektronpárjai ill. a 2. és 3. N-atomok közötti lokalizált π -kötés elektronpárja vehet részt az addíciós folyamatban, függetlenül attól hogy négy centrumos ütközésen keresztül egy lépésben vagy nukleofil támadáson keresztül két lépésben megy végbe a reakció.

Mint hogy erre vonatkozó vizsgálatok sem acetilén-vegyületek, sem feszített gyűrűs olefinek esetében nem ismeretesek, tanulmányoztuk a kinetikus szubsztituens effektust először fenilacetilén és p-helyzetben szubsztituált fenil-azidok reakciójában (3. ábra).

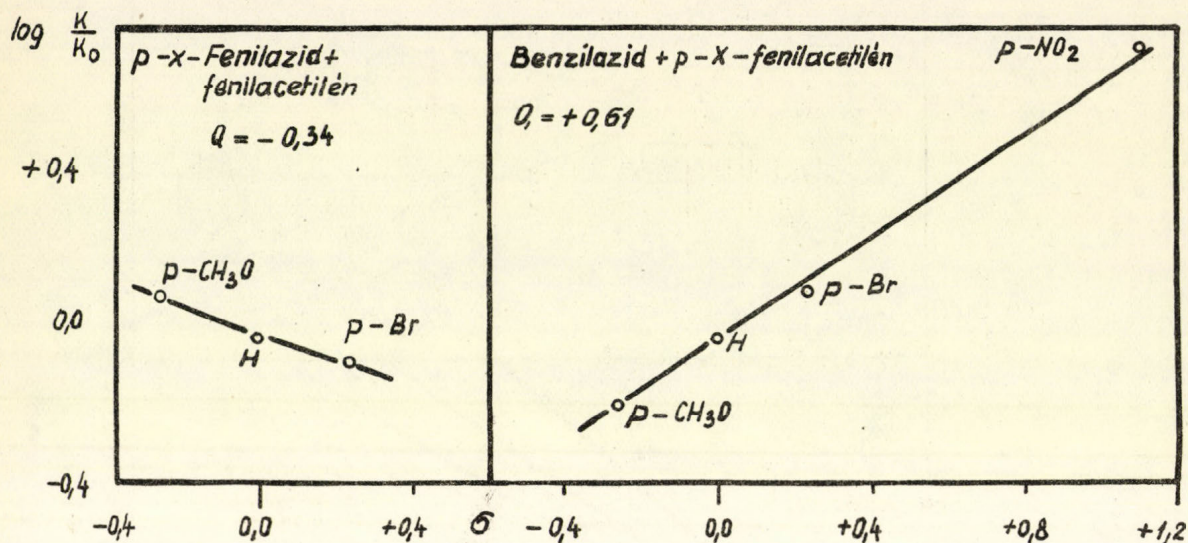


3. ábra

A fenil-acetilént fenilazidon kívül p-bróm-, ill. p-metoxi-fenilaziddal reagáltattuk, ugyanolyan körülmények között mint benzil-azid és fenilacetilén esetében. Nehézséget okozott, hogy a reakció során keletkező difenil-triazol származékok bázicitása kicsi, ezért a reakció előrehaladását nem követhettük a végtermék absz. közeges titrálása után. Emiatt rátértünk az át nem alakult fenilazid koncentrációjának mérésére spektrofotometriai úton. Mint ismeretes (11), a fenilazidok infravörös spektrumában a 2114 cm^{-1} frekvencián jellemző, erős elnyelési sáv található, amelynek intenzitásából a fenil-azid koncentrációja kielégítő pontossággal meghatározható.

Ily módon meghatározva az egyes reakciók sebességi állandóit, itt is azt találtuk, hogy az addíció a kinetikus másodrendet követi, a kinetikus szubsztituens effektus pedig megfelel a nukleofil addíció mechanizmusának, azaz a csökkenő sebességi állandók sorrendjében: $\text{CH}_3\text{O} > \text{H} > \text{Br}$.

A kinetikus szubsztituens effektusnak a két reakció során tapasztalt ellentétes iránya a megfelelő Hammett-függvényekből is látható (4. ábra.).



4. ábra

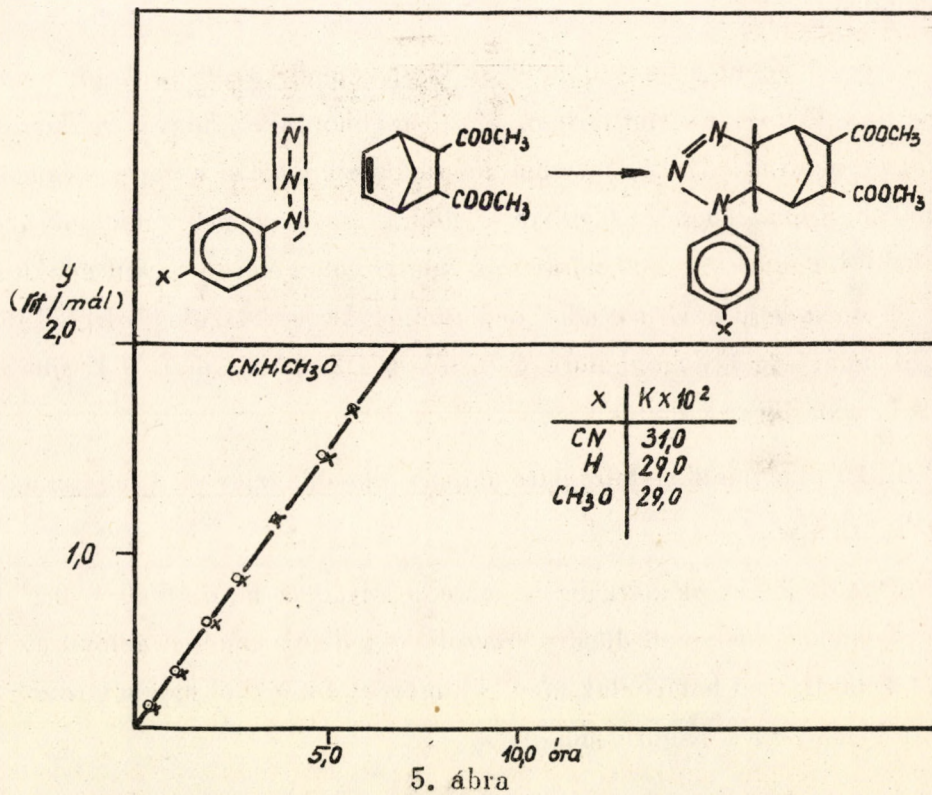
Az ábrázoláskor a *p*-nitro-szubsztituenshez az újabb irodalmi adatok (12) alapján $\sigma = +1,04$ értéket rendeltünk. A függvények határozott linearitása egyben azt is jelzi, hogy bár a reakciósebességek különbségei nem nagyok, az eltérések mindkét esetben megfelelnek az elektron effektusok mértékének. Ez alátámasztja azt a nézetünket is, hogy a reakcióban az azido-csoport delokalizált π -elektronrendszer vesz részt, minthogy ennek a kölcsönhatása a legerősebb az aromás gyűrű elektronrendszerével.

Vizsgálatainkat másrészt kiterjesztve azidok feszített gyűrűs kettős kötésre történő addíciójára, *p*-szubsztituált fenil-azidokat és 3,6-endometilén-tetrahydro-ftálsav-dimetilésztert reagáltattunk ugyancsak 1 mól/l kezdeti koncentrációju xilolos oldatban 50°C-on. (5. ábra). (Ábrát lásd. köv. oldalon!)

A reakció sebességét a keletkező dehidro-triazol-vegyületek absz. közegben végzett perklórsavas titrálása útján határoztuk meg. Az eredmények grafikus ábrázolásából (5. ábra) látható, hogy a fenil-azid *p*-helyzetű szubsztituensének ebben az esetben nincs befolyása a reakció sebességére. Ez az eredmény összhangban van Huisgen feltevésével, amely szerint az azid-vegyületek feszített gyűrűs, kettős kötéssel szemben sem nukleofil, sem elektrofil karaktert nem mutatnak.

Kísérleti eredményeink szerint az organikus azido-vegyületek - minden-
esetre acetilén vegyületekkel szemben - nukleofil karaktert mutatnak. Ennek alapján
az azid-acetilén addícióra nem terjeszthető ki a Huisgen által az 1,3-dipoláris ciklo-
addícióra kimutatott szinkron négy centrum típusú mechanizmus. A folyamat eszerint
kétlépéses reakciónak tekinthető, amelynek sebességmeghatározó lépése az azido-
vegyület nukleofil támadása az acetilén csoport egyik szénatomján.

Ugyanakkor azidok és feszített kettős kötéssel rendelkező vegyületek
reakciójában a fenil-azid p-helyzetű szubsztituense részéről kinetikus effektus nem ta-
pasztalható, ami összhangban áll a Huisgen-féle 1,3-dipoláris cikloaddíció mechaniz-
musával.



5. ábra

Kísérleti rész

A mérésekhez szükséges benzil-azidot (13), fenil-acetilént (14), p-nitro-fenil-acetilént (15), p-bróm-fenil-acetilént (16), p-metoxi-fenil-acetilént (17), fenil-azidot (18), p-brómfenil-azidot (19), p-metoxi-fenilazidot (20), és 3,6-endome-
tilén-tetrahidro-ftálsav-dimetilésztert (21) az irodalomban megadott módszerek
szerint állítottuk elő, és többszöri desztillációval, ill. kristályosítással tisztítottuk.

Kinetikai mérések

1. Benzil-azid és szubsztituált fenil-acetilének közötti reakció: 10 ml-es gömblombikokba 1,0 mmól fenilacetilént (ill. a megfelelő p-szubsztituált fenil-acetilént) bemérve, majd hozzáadva 1,0 ml xilolos benzil-azid oldatot ($c = 1,0$ mól/l), a lombikokat $100,0 \pm 0,1^\circ$ hőmérsékletű olajfürdőbe merítettük. Megfelelően választott időpontban egy-egy lombikot kiemelve a fürdőből, a reakciót 5 ml hideg ecetsav-anhidrid hozzáadásával és egyidejű jéges vízbe merítéssel fagyasztottuk be. Ezután a lombik tartalmát 0,025 n jégecetes perklórsavval - metilénkék indikátor mellett - megtitrálva mértük a keletkező 1-benzil-4/5-fenil-triazol ill. származékainak koncentrációját. A mérések eredményeit az 1. táblázat, a kapott sebességi függvényeket a 2. ábra mutatja.

2. Fenil-acetilén és szubsztituált fenil-azidok közötti reakció: A reakció kivitelezése az előbbiek szerint történt, azzal az eltéréssel, hogy a reakció leállításához ecetsav-anhidrid helyett 5 ml xilolt használtunk. Ezután az egyes lombikok tartalmát xilollal mérőlombikban 25,0 ml-re hígítottuk. Az egyes törzsoldatok azido-vegyület tartalmát Unicam SP 200 infravörös spektrofotométeren felvett spektrumok 2114 cm^{-1} frekvenciájú azid-sávjából számítottuk ki, az előzőleg felvett kalibrációs diagramok alapján. Az így meghatározott értékek a 2. táblázatban, a kapott sebességi függvények, a 3. ábrán láthatók.

3. 3,6-Endometilén-tetrahidro-ftálsav-dimetilészter és szubsztituált fenil-azidok közötti reakció:

A reakciót az előzőekhez hasonlóan folytattuk le, de $50,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on. A befagyasztás után a keletkezett dihidro-triazol-vegyületek koncentrációját az 1. pontban ismertetett titrálással határoztuk meg. A mérési adatokból meghatározott eredményeket a 3. táblázat, és a 4. ábra mutatja.

Triazol-vegyületek előállítása

1-Benzil-4/és 5-/p-nitrofenil/-triazol

2,7 g Benzil-azid (2 mmól) és 2,9 g p-nitro-fenil-acetilén (2 mmól) 5 ml xilolos oldata 4 órán keresztül refluxol. Az oldatból lehüléskor lemezes kristályok válnak ki. Leszivatva 4,8 g (86%); op: $85-170^\circ\text{C}$. A kristálykeveréket 30 ml benzollal forrón digerálva és leszivatva 1,4 g sárga kristályos anyag marad; op: $173-175^\circ\text{C}$, amelyet etil-acetátból kétszer átkristályosítva 38 %-os termeléssel nyerhető a tiszta 1-benzil-4-/p-nitrofenil/-triazol; op: 173°C .

Analízis: $C_{15}H_{12}N_4O_2 = 280,28$

Számított N%: 19,99

Talált N%: 20,04

A benzós anyalugok bepárlása után 1,3 g (24 %) sárga kristály marad vissza; op: 83-98°C, amelyből absz. alkoholos átkristályosítás után tiszta 1-benzil-5-/p-nitrofenil/-triazol kapható; op: 105-106°C.

Analízis: $C_{15}H_{12}N_4O_2 = 280,28$

Számított N%: 19,99

Talált N%: 20,22

1-/p-Metoxi-fenil/-4/ és 5/-fenil-triazol

2,0 g p-Metoxi-fenil-azid /1,3 cmól/ és 1,1 g fenil-acetilén /1,4 cmól/ 20 ml celloszolvos oldata 12 órán át 100°C-on reagál. Lehűlés után az elegyből világos kristályok válnak ki; 0,7 g /21%/; op: 163°C. Alkoholból kétszer átkristályosítva a tiszta 1-/p-metoxi-fenil/-4-fenil-triazol 164°C-on olvad.

Analízis: $C_{15}H_{13}N_3O = 251,27$

Számított N%: 17,11

Talált N%: 16,59

Az anyalugokat bepárolva és benzolban felvéve petroléter hozzáadására 0,5 g sárgás kristály válik ki (15 %). Petroléterből kétszer átkristályosítva a tiszta 1-/p-metoxi-fenil/-5-fenil-triazol 84°C-on olvad.

Analízis: $C_{15}H_{13}N_3O = 251,27$

Számított N%: 17,11

Talált N%: 17,26

1-/p-Ciano-fenil/-4/és 5/-feniltriazol

2,9 g p-Ciano-fenil-azid (2 cmól) és 2,0 g fenil-acetilén /2 cmól/ 20 ml celloszolvos oldata 100°C-on 10 órán át reagál. Az oldatból már melegen megindul a kristálykiválás. Lehűlés után leszívva 1,3 g /27 %/; op: 227-231°C. Celloszokból átkristályosítva a tiszta 1-/p-cianofenil/-4-fenil-triazol 230°C-on olvad.

Analízis: $C_{15}H_{10}N_4 = 246,28$

Számított N%: 22,75

Talált N%: 22,13

Az anyalugokat bepárolva, majd celloszolvból átkristályosítva 1,2 g (24%) világos kristály válik ki; op: 122-129°C. Alkoholból, majd kloroform-petroléterből

kristályosítva a tiszta 1-/p-ciano-fenil/-5-fenil-triazol 132°C-on olvad.

Analízis: $C_{15}H_{10}N_4 = 246,28$

Számított N%: 22,75

Talált N%: 23,82

1-/p-Nitro-fenil/-4/és 5/-fenil-triazol

3,3 g p-Nitro-fenil-azid /2 cmól/ és 2,1 g fenil-acetilén /2cmól/ 20 ml cello-szolvos oldata 100°C-on 10 órán át reagál. Az oldatból már melegen megindul a kris-tálykiválás. Lehűlés után leszivatva 3,2 g kristály válik ki; op: 149-152°C; 170 ml me-til-etil-etonból kristályosítva 0,9 g /16 %/; op: 248-250°C, sárga kristály nyerhető. Metil-etil-etonos átkristályosítás után a tiszta 1-/p-nitro-fenil/-4-fenil-triazol 253°C-on olvad.

Analízis: $C_{14}H_{10}O_2N_4 = 266,25$

Számított N%: 21,05

Talált N%: 20,85

A metil-etil-etonos anyalugot bepárolva, majd alkoholból kristályosítva 1,3 g /23%/ sárga kristály nyerhető; op: 159-162°C. Többszöri alkoholos átkristályosítás után a tiszta 1-/p-nitro-fenil/-5-fenil-triazol 162°C-on olvad. Irodalmi /22/ op: 159°C.

Analízis: $C_{14}H_{10}O_2N_4 = 266,25$

Számított N%: 21,05

Talált N%: 21,07

1-/p-Metoxi-fenil/-/4,7-metano-hexahidro-benzo-triazol /5,6-bismetil-karboxilat

1,5 g p-Metoxi-fenil-azid /1 cmól/ és 2,1 g endometilén-tetra-hidro-ftál-sav-dimetilészter /1 cmól/ homogén elegye 24 óráig áll szobahőfokon. Ekkor 20 ml széntetrakloridban oldva, majd 30 ml petroléterrel elegyítve 2 g kristályos nyers ter-mék válik ki. A nyers terméket szén-tetraklorid és petroléter elegyből kristályosít-va 1,4 g /40 %/ szintelen kristályos anyag nyerhető; op: 102°C. Az átkristályosítást többször megismételve a tiszta termék 120°C. on olvad.

Analízis: $C_{18}H_{21}O_5N_3 = 359,39$

Számított N%: 20,96

Talált N%: 21,15

1-/p-Ciano-fenil/-/4,7-metano-hexahidro-benzo-triazol/-5,6-bismetil-kar-boxilát

1,4 g p-Ciano-fenil-azid /1 cmól/ 25 ml éteres oldatához 2,1 g endometi-lén-tetrahidro-ftálsav-dimetilésztert /1 cmól/ adva az oldat 24 órán keresztül áll szo-bahőfokon, miközben világos tűk válnak ki. A kristályokat leszivatva és az anyalug

bepárlásával kapott kristályokkal egyesítve 1,9 g (54 %) anyag nyerhető; op: 190-195°C. Benzolból átkristályosítva a tiszta termék 193-194°C-on olvad.

Analízis: $C_{18}H_{18}O_4N_4 = 354,37$

Számított N%: 15,81

Talált N%: 17,01

Számított C%: 61,01

Talált C%: 61,15

Számított H%: 5,12

Talált H%: 5,15

Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen bezüglich des Mechanismus der als 1,3-dipolaren Cycloaddition aufgefassten Azid-Acetylen Addition durchgeführt. Mit Hilfe von reaktionskinetischen Messungen wurde der kinetische Substituenten-Effekt der Reaktionen, einerseits zwischen den in p-Stellung substituierten Phenylacetylenen und Benzylazid, andererseits den in p-Stellung substituierten Phenylaziden und Phenylacetylen bestimmt. Die Effekte der Substituenten beeinflussen die Werte der Geschwindigkeitskonstanten in folgender Reihenfolge: im Falle der Acetylenkomponente: $NO_2 > Br > H > CH_3O$, im Falle der Phenylazidkomponente: $CH_3O > H > Br$.

Es folgt daraus, dass die Reaktion einem nukleophylen Mechanismus gemäss stattfindet. Dasselbe zeigten die Reaktionskonstanten der entsprechenden Hammett'schen Funktionen, deren Werte im ersten Falle $\rho = +0,61$, im letzteren Falle $\rho = -0,34$ sind. Eine ähnliche Untersuchung der Addition der p-substituierten Phenylazide an das Endomethylen-tetrahydrophthal-säuredimethylester ergab keinen kinetischen Substituenten-Effekt. Demzufolge kann der Huisgen'sche synchron Vierzentren-Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition auf den Ablauf der Azid-Acetylen Addition nicht übergeführt werden. Im Falle der Reaktion von Aziden mit ringgestreskten Olefinen sind die Resultate aber im Einklang mit der Huisgen'schen Auffassung.

Irodalom

1. Messmer A., Pintér I.: MTA KKKI Közl. 1, 89 (1958) A. Messmer, I. Pintér: Act. Chim. Hung. 28, 389 (1961).
2. Messmer A., Pintér I.: MTA KKKI Közl. 2, 97/1959/
3. Micheel F., Baum.; Ber. 90, 1595 (1957)
4. Kirmse W., Horner L.: Ann. 614, 1 (1958)
5. Quilico A., d'Alcontres G.S.; Grünanger P.: Nature 166, 226 /1950/
6. Huisgen R.: Proc. Roy. Soc. 1961, 357
7. Sinn A., Angew. Chem. 69, 754 /1957/
8. Truce W.E. XVI. Intern. Congr. IUPAC, /Paris, 1957/
9. Müller S., Messmer A.: Act. Chim. Hung. 38, 35 /1963/
10. Moulin F.; Helv. Chim. Acta 35, 167 /1952/
11. Lieber E. et al.: Anal. Chem. 29, 916 /1957/

12. Tüdös F., Kende I., Azori M.: MTA KKKI Közl. 7, 15 /1962/
13. Curtius T., Erhart G.: Ber. 55, 1565 /1922/
14. Hessler J.C.: Org. Syn. Coll. Vol. I. 438
15. Drewsen K.: Ann. 212, 158 /1882/
16. Dufraisse M., Dequesne A.: Bull. /4/ 49, 1880 /1931/
17. Manchot A.: Ann. 387, 283 /1912/
18. Lindsay R.O., Allen C.F.H.: Org. Syn. XXII. 96, / 1942/
19. Griess P.: J. prakt. Chem. 101, 74 /1867/
20. Rupe H., Majewsky K.: Ber 33, 3408 /1900/
21. Morgan M.S., et al: Am. Soc. 66, 404 /1944/
22. Fusco R. et al.: Gazz. 91, 849 /1961/

Érkezett 1963. október 3.

KKKI Közl. 9.sz. 1963.

1. TÁBLÁZAT

BENZILAZID ÉS p-X-FENILACETILÉN

T = 100,0 ± 0,1 °C

$$a_0 = b_0 = 1,0 \text{ mól/l}$$

| X = NO ₂ [*] | | | X = Br | | | X = H | | | X = CH ₃ | | |
|----------------------------------|---------|---|--------|---------|---|-------|---------|---|---------------------|---------|---|
| t | c | $y = \frac{1}{a_0 - c} - \frac{1}{a_0}$ | t | c | $y = \frac{1}{a_0 - c} - \frac{1}{a_0}$ | t | c | $y = \frac{1}{a_0 - c} - \frac{1}{a_0}$ | t | c | $y = \frac{1}{a_0 - c} - \frac{1}{a_0}$ |
| /óra/ | /mól/l/ | /lit/mól/ | /óra/ | /mól/l/ | /lit/mól/ | /óra/ | /mól/l/ | /lit/mól/ | /óra/ | /mól/l/ | /lit/mól/ |
| 1,0 | 0,084 | 0,40 | 4,0 | 0,312 | 0,45 | 4,0 | 0,262 | 0,35 | 6,0 | 0,260 | 0,35 |
| 2,0 | 0,160 | 0,94 | 6,0 | 0,393 | 0,65 | 6,0 | 0,331 | 0,43 | 9,0 | 0,380 | 0,61 |
| 3,0 | 0,188 | 1,20 | 8,0 | 0,423 | 0,73 | 8,0 | 0,395 | 0,65 | 13,0 | 0,420 | 0,72 |
| 3,5 | 0,197 | 1,30 | 10,0 | 0,487 | 0,95 | 10,0 | 0,441 | 0,79 | 15,0 | 0,464 | 0,86 |
| 4,0 | 0,222 | 1,60 | 12,0 | 0,523 | 1,10 | 12,0 | 0,499 | 0,99 | 18,0 | 0,499 | 0,99 |
| 5,0 | 0,260 | 2,16 | 14,0 | 0,554 | 1,24 | 16,0 | 0,543 | 1,19 | 20,0 | 0,537 | 1,16 |
| 6,0 | 0,272 | 2,38 | 18,0 | 0,605 | 1,53 | 18,0 | 0,552 | 1,23 | 24,0 | 0,568 | 1,31 |
| 8,0 | 0,326 | 3,75 | 20,0 | 0,639 | 1,77 | 20,0 | 0,558 | 1,26 | | | |

a_0, b_0 : a reagensek kiindulási koncentrációja

c: a reakció közben mért triazol-koncentráció

* $a_0 = b_0 = 0,5 \text{ mól/l}$

2. TÁBLÁZAT

p-X-FENILAZID ÉS FENILACETILÉN

$$a_o = 1,0 \text{ mól/l}$$

$$T = 100,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}$$

| X = Br | | | X = H | | | X = CH ₃ O | | |
|--------|---------|-----------------------------------|-------|---------|-----------------------------------|-----------------------|---------|-----------------------------------|
| t | a | $y = \frac{1}{a} - \frac{1}{a_o}$ | t | a | $y = \frac{1}{a} - \frac{1}{a_o}$ | t | a | $y = \frac{1}{a} - \frac{1}{a_o}$ |
| /óra/ | /mól/l/ | /lit/mól/ | /óra/ | /mól/l/ | /lit/mól/ | /óra/ | /mól/l/ | /lit/mól/ |
| 2,0 | 0,875 | 0,14 | 2,0 | 0,755 | 0,32 | 2,0 | 0,762 | 0,31 |
| 4,0 | 0,700 | 0,43 | 4,0 | 0,650 | 0,54 | 4,0 | 0,581 | 0,72 |
| 6,0 | 0,600 | 0,67 | 6,0 | 0,537 | 0,86 | 6,0 | 0,506 | 0,97 |
| 8,0 | 0,475 | 1,10 | 8,0 | 0,475 | 1,10 | 8,0 | 0,425 | 1,35 |
| 10,0 | 0,374 | 1,66 | 10,0 | 0,412 | 1,43 | 10,0 | 0,356 | 1,81 |

a_o : az azido-vegyület kiindulási koncentrációja

a : a reakció közben mért azido-vegyület koncentráció

3. TÁBLÁZAT

p-X-FENILAZID és endo-METILÉNTETRAHIDROFTÁLSAVDIMETILÉSZTER

$$a_o = b_o = 1,0 \text{ mól/l}$$

$$T = 50,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$$

| X = CN | | | X = H | | | X = CH ₃ O | | |
|------------|--------------|--|------------|--------------|--|-----------------------|--------------|--|
| t /óra/ | c /mól/l/ | $y = \frac{1}{a_o - c} - \frac{1}{a_o}$ /lit/mól/ | t /óra/ | c /mól/l/ | $y = \frac{1}{a_o - c} - \frac{1}{a_o}$ /lit/mól/ | t /óra/ | c /mól/l/ | $y = \frac{1}{a_o - c} - \frac{1}{a_o}$ /lit/mól/ |
| 1,0 | 0,255 | 0,34 | 0,5 | 0,141 | 0,16 | 0,5 | 0,137 | 0,16 |
| 2,0 | 0,366 | 0,58 | 1,0 | 0,228 | 0,30 | 1,0 | 0,236 | 0,31 |
| 3,0 | 0,482 | 0,93 | 1,5 | 0,308 | 0,45 | 1,5 | 0,322 | 0,47 |
| 4,0 | 0,517 | 1,07 | 2,0 | 0,378 | 0,61 | 2,0 | 0,388 | 0,63 |
| 5,0 | 0,663 | 1,58 | 2,5 | 0,442 | 0,79 | 2,5 | 0,441 | 0,79 |
| 6,0 | 0,655 | 1,90 | 3,0 | 0,467 | 0,88 | 3,0 | 0,464 | 0,86 |
| | | | 3,5 | 0,510 | 1,04 | 3,5 | 0,495 | 0,98 |
| | | | 4,0 | 0,543 | 1,19 | 4,0 | 0,537 | 1,16 |
| | | | 5,0 | 0,598 | 1,48 | 5,0 | 0,590 | 1,44 |
| | | | | | | 6,0 | 0,630 | 1,70 |

a_o, b_o : a reagensek kiindulási koncentrációja

c: a reakció közben mért dihidro-triazol koncentráció

FIZIKAI ÁLLANDÓKNAK EGY MÉRÉSSOROZATBÓL VALÓ EGYÉRTELMŰ MEGHATÁROZÁSÁRÓL

Pethő Árpád

Egy $y - x$ méréssorozat /a mérési pontok száma $\geq n$ / az $y = y(x; a_1, \dots, a_n)$ függvénnyel akarunk megközelíteni, az a_1, \dots, a_n állandók megfelelő megválasztásával a lehető legjobban. Ezzel az ismert feladattal kapcsolatban felvetődik a kérdés, hogy az adott méréssorozat az a_1, \dots, a_n állandókat egyértelműen határozza-e meg. Ha $y - x$ -nek analitikus függvénye, szükséges és elegendő feltételt tudunk adni az egyértelmű megoldásra.

Tegyük fel, hogy van egy méréssorozatunk, amelyet az $y = y(x; a_1, \dots, a_n)$ függvénnyel kívánunk közelíteni, ahol a_1, \dots, a_n még meg nem határozott állandók /paraméterek/. Például egy /közel egy egyenesen fekvő/ pontsorozathoz az $y = a_1 + a_2 x$ függvényt rendeljük. Az a_1, \dots, a_n állandókat nyilván úgy akarjuk meghatározni, hogy az $y = y(x; a_1, \dots, a_n)$ görbe lehetőleg »jól» fedje a kísérleti pontokat. Általánosan elfogadott szempont az, hogy a függvényértékek eltéréseiből számított négyzetösszeg:

$$\sum_{i=1}^N \left[y_i - y(x_i; a_1, \dots, a_n) \right]^2 \quad (1)$$

minimalizálandó, ahol az (y_i, x_i) értékpárok az egyes mérési adatok és $N \geq n$ az adatpárok száma. Azt az a_1, \dots, a_n értékrendszert, amely mellett (1) felveszi minimumát, fogjuk a »legjobb» tekinteni. Az a_1, \dots, a_n állandók meghatározása tehát egy szélsőérték-feladat: mindenestre, ha (1) minimummá válik, akkor a

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \sum_{i=1}^N \left[y_i - y(x_i; a_1, \dots, a_n) \right]^2 ; j = 1, \dots, n$$

parciális deriváltak eltűnnek, azaz az a_1, \dots, a_n ismeretlenekre fennáll a

$$\sum_{i=1}^N \left[y_i - y(x_i; a_1, \dots, a_n) \right] \frac{\partial}{\partial a_j} y(x_i; a_1, \dots, a_n) = 0; j = 1, \dots, n \quad (2)$$

egyenletrendszer. /Legkisebb négyzetek módszere./

Az eddig elmondottakkal kapcsolatban felmerül az az elvi kérdés, hogy az adott mérésorozat az a_1, \dots, a_n állandókat egyértelműen határozza-e meg /természetesen $N \geq n$ mellett/, vagyis hogy a (2) egyenletrendszernek, ill. $N=n$ esetén az

$$y_j - y(x_j; a_1, \dots, a_n) = 0; \quad j = 1, \dots, n \quad (3)$$

egyenletrendszernek van-e a_1, \dots, a_n -re egyértelmű megoldása. Az alábbiakban erre a kérdésre kívánunk választ adni.

Igenlő a felvetett kérdésre a válasz nyilván akkor és csak akkor, ha különböző a_1, \dots, a_n értékrendszerekhez különböző y függvények tartoznak, azaz ha az

$$y' - y'' = y(x; a'_1, \dots, a'_n) - y(x; a''_1, \dots, a''_n) = 0 \quad (4)$$

egyenlőség x -ben azonosan csak

$$a'_1 = a''_1, \dots, a'_n = a''_n \quad (5)$$

esetében áll fenn.

A továbbiakban feltételezzük, hogy y x -nek analitikus függvénye:

$$y(x; a_1, \dots, a_n) = y \Big|_{x=0} + \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x=0} x + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n y}{\partial x^n} \Big|_{x=0} x^n + \dots \quad (6)$$

és így a (4) különbség:

$$y' - y'' = (y' - y'') \Big|_{x=0} + \frac{\partial (y' - y'')}{\partial x} \Big|_{x=0} x + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n (y' - y'')}{\partial x^n} \Big|_{x=0} x^n \quad (7)$$

(7) az analitikus függvények elmélete szerint csak akkor lehet x -ben azonosan 0, ha az $1, x, \dots, x^n, \dots$ függvények együtthatói sorra eltűnnek, azaz:

$$(y' - y'') \Big|_{x=0} = 0, \frac{\partial (y' - y'')}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \dots, \frac{\partial^n (y' - y'')}{\partial x^n} \Big|_{x=0} = 0, \dots \quad (8)$$

(8) viszont az egyértelmű megoldhatóság fentebb megadott feltétele szerint csak akkor állhat fenn, ha

$$a'_1 - a''_1 = \dots = a'_n - a''_n = 0.$$

Igy végül is a következő tételt fogalmazhatjuk meg: Az $y = y(x; a_1, \dots, a_n)$ függvény az a_1, \dots, a_n paramétereket akkor és csak akkor határozza meg egyértelműen, ha a

$$\frac{\partial^n}{\partial x^n} \left[y(x; a'_1, \dots, a'_n) - y(x; a''_1, \dots, a''_n) \right]_{x=0} = 0; n=0, 1, \dots \quad (9)$$

egyenlőségek fennállásából

$$a'_1 - a''_1 = \dots = a'_n - a''_n = 0 \quad (10)$$

következik.

Példák

1. Legyen

$$y = a_1 + a_2 x + \dots + a_n x^{n-1} \quad (11)$$

A (9) egyenlőségek most a következők:

$$a'_1 - a''_1 = 0, \dots, a'_n - a''_n = 0.$$

amelyek valóban azonosak (10)-zel.

2. Legyen

$$y = \frac{a_1}{a_1 x + a_2} \quad (12)$$

Mivel

$$\frac{d^n \frac{1}{x}}{dx^n} = \frac{(-1)^n n!}{x^{n+1}},$$

tehát

$$\frac{\partial^n}{\partial x^n} \frac{a_1}{a_1 x + a_2} = \frac{(-1)^n n! a_1^{n+1}}{(a_1 x + a_2)^{n+1}}$$

és így

$$\left. \frac{\partial^n}{\partial x^n} \frac{a_1}{a_1 x + a_2} \right|_{x=0} = (-1)^n n! \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{n+1}.$$

A (9) egyenlőségek tehát most a következők

$$\left(\frac{a'_1}{a'_2} \right)^{n+1} - \left(\frac{a''_1}{a''_2} \right)^{n+1} = 0; \quad n = 0, 1, \dots$$

amelyek nemcsak (10), hanem

$$\frac{a'_1}{a'_2} \quad \frac{a''_1}{a''_2}$$

esetében is fennállnak. (12) tehát nem határozza meg az a_1, a_2 paramétereket egyértelműen, hanem csupán az a_1/a_2 hányadost, ami egyébként (12)-ből is a_1 -gyel való egyszerűsítés után rögtön látható.

Zusammenfassung

«Über die Eindeutigkeit der Bestimmung physikalischer Parameter aus einer Messreihe.» Die Messreihe $y = x / \text{Anzahl der Messpunkte} \geq n$ werde mit dem Ansatz $y = y(x; a_1, \dots, a_n)$ angenähert; dabei sind die Parameter a_1, \dots, a_n in der Weise festzustellen, dass die Kurve $y = y(y; a_1, \dots, a_n)$ die Messpunkte möglichst gut decken möge. An Hand dieser bekannten Aufgabe taucht die Frage auf, ob sich die Parameter a_1, \dots, a_n von der gegebenen Messreihe eindeutig bestimmen lassen. In dem Falle, wenn y eine analytische Funktion von x darstellt, können wir eine notwendige und hinreichende Bedingung dafür angeben.

Érkezett 1962. június 17.

KKKI Közl. 9.sz. 1963.

